

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der
Johannes - Gutenberg - Universität Mainz

ORGANISCHE CHEMIE ALS GRUNDLAGE ZUM VERSTÄNDNIS
DER PHYSIOLOGISCHEN CHEMIE

-Eine didaktische Arbeit-

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Medizin
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

den Medizinischen Fachbereichen

vorgelegt von

Bernd Adami
aus Wiesbaden

Mainz 1975

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der
Johannes - Gutenberg - Universität Mainz

ORGANISCHE CHEMIE ALS GRUNDLAGE ZUM VERSTÄNDNIS
DER PHYSIOLOGISCHEN CHEMIE

-Eine didaktische Arbeit-

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Medizin
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

den Medizinischen Fachbereichen

vorgelegt von

Bernd Adami
aus Wiesbaden

Mainz 1975



Fachbereichsdekan: Prof.Dr.Dr.J.Grote
Referent : Prof.Dr.R.K.Zahn
Korreferent : Prof.Dr.B.Heicke

Vorwort:

Diese Arbeit ist ein Versuch, den Studenten der vorklinischen Semestern bei der Bewältigung des großen Stoffangebotes der physiologischen Chemie behilflich zu sein. Gute Kenntnisse in der allgemeinen-, anorganischen- und organischen Chemie erleichtern das Verstehen physiologisch-chemischer Vorgänge.

Es wird versucht, in möglichst knapp gehaltenen Ausführungen die Fakten aus der organischen Chemie darzustellen, die für das Verständnis der physiologischen Chemie wichtig erscheinen.

Die Arbeit steht zwei Verwendungsmöglichkeiten vor. Sie soll zu einem audiovisuellen Lehrprogramm ausgearbeitet werden, wobei der Text auf Tonband gesprochen wird und die Zeichnungen als Vorlagen für Diapositive dienen. Weiterhin ist eine Verwendung als Lernheft möglich, wobei Text jeweils auf der rechten und dazu gehörende Zeichnung auf der linken Seite stehen.

Einem jeden Kapitel sind Multiple-choice-Fragen angegliedert, die zur Selbstkontrolle des Lernfortschrittes dienen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.1. Was ist organische Chemie	3
2. Kohlenwasserstoffe	6
3. Stereochemie organischer Moleküle	18
4. Einfache Substitution an einem C-Atom oder an mehreren	27
5. Einfache Substitution durch Schwefel	49
6. Einfache Substitution durch Stickstoff	52
7. Zweifache Substitution an einem C-Atom oder an mehreren	66
8. Dreifache Substitution an einem C-Atom oder an mehreren	76
9. Vierfache Substitution an einem C-Atom oder an mehreren	100
10. Isomerien	109

11.	Die einfachen Kohlenhydrate	116
12.	Aminosäuren	126
13.	Literatur	133
	Lebenslauf	136

Im ersten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 1.1. Was ist organische Chemie?
- 1.2. Charakteristische Merkmale der organischen Verbindungen.

ORGANISCHE CHEMIE



CHEMIE DER KOHLENSTOFFVER -
BINDUNGEN

1.1. Was ist organische Chemie?

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet man als organische Chemie. Der Ausdruck "organisch" weist auf Beziehungen zu pflanzlichen und tierischen Organismen hin, obwohl es auf der Erde schon organische Verbindungen gab, bevor das Leben entstand.

DAS KOHLENSTOFFATOM IST

VIERBINDIG,

D.H. ES KANN VIER HOMÖOPOLARE BINDUNGEN

EINGEHEN.

1.2. Charakteristische Merkmale der organischen Verbindungen.

Am Aufbau der organischen Verbindungen sind neben Kohlenstoff nur verhältnismäßig wenig Elemente beteiligt;nämlich:

Wasserstoff,
Sauerstoff,
Stickstoff,
Halogene,
Schwefel,
Phosphor,u.a.

Es gibt trotzdem wesentlich mehr verschiedene organische als anorganische Verbindungen (etwa 1,5 Mill.gegenüber 80000). Ursache hierfür ist das besondere Verhalten des Kohlenstoffatoms.

Das Kohlenstoffatom ist v i e r b i n d i g ,d.h.es kann vier homöopolare Verbindungen eingehen.Die Besonderheit besteht nun darin,daß sich Kohlenstoffatome praktisch unbegrenzt mit anderen Kohlenstoffatomen verbinden können.Auf diese Weise entstehen:

Ketten,
Ringe,
Netze,
dreidimensionale Gerüste.

Im zweiten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 2. Kohlenwasserstoffe
 - 2.1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe
 - 2.1.1. Homologe Reihe
 - 2.1.2. Molekülbau der gesättigten Kohlenwasserstoffe
 - 2.1.3. Die physikalischen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe
 - 2.1.4. Die chemischen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe
 - 2.2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe
 - 2.3. Aromatische Kohlenwasserstoffe
 - 2.3.1. Chemisches Verhalten des Benzols
 - 2.3.2. Substitution am Benzolkern

2. Kohlenwasserstoffe.

Die einfachsten organischen Verbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

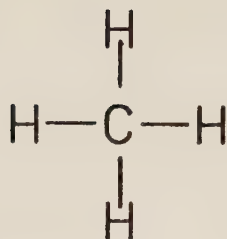
Sie lassen sich auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften in drei Gruppen einteilen:

1. gesättigte Kohlenwasserstoffe
(Paraffine oder Alkane),
2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe
(Alkene, Olefine oder Alkine),
3. aromatische Kohlenwasserstoffe.

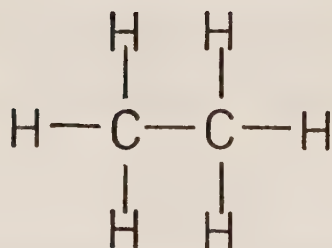
2.1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen sind die C-Atome durch Einfachbindungen verbunden. Die freien Bindungen sind durch H-Atome abgesättigt.

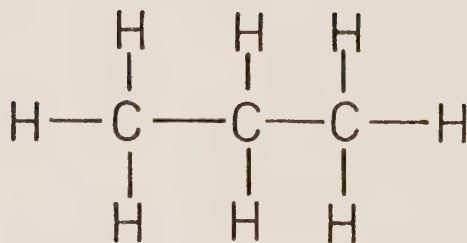
Die Moleküle der gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten **k e i n e** funktionellen Gruppen. Sie sind daher die reaktionsträgsten der organischen Verbindungen.



METHAN



ÄTHAN

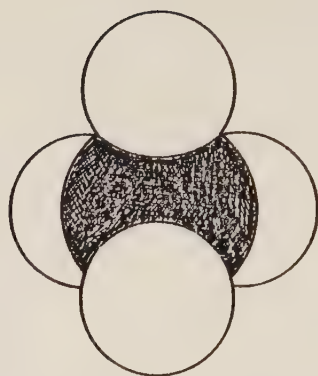


PROPAN

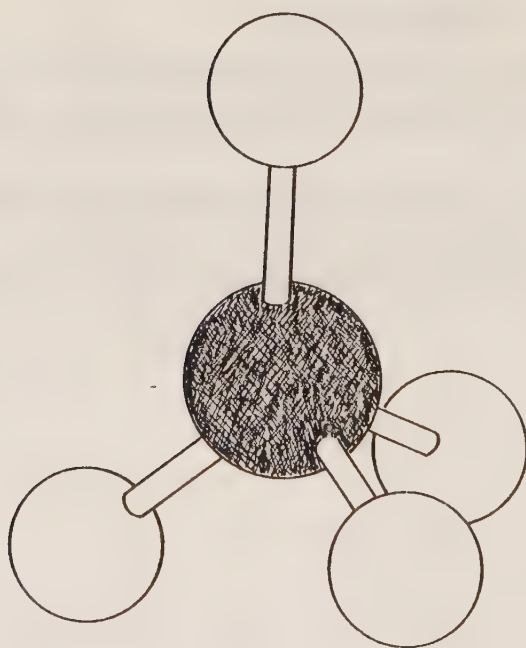
2.1.1. Homologe Reihe.

Man bezeichnet eine Reihe von Verbindungen, die sich um eine CH_2 -Gruppe unterscheiden, als eine homologe Reihe.

Ausgehend vom einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan (CH_4), lassen sich durch Hinzufügen von weiteren CH_2 -Gruppen die einzelnen Glieder der homologen Reihe ableiten.



KALOTTENMODELL



KUGEL - STÄBCHEN - MODELL

2.1.2. Molekülbau der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Im Methan ist das Kohlenstoffatom von vier Wasserstoffatomen umgeben.

Zur Verdeutlichung des Aufbaus hat man zwei Modelle gewählt:

Das Kalotten - Modell: es gibt die Wirkungssphäre der Atome an und verdeutlicht damit das Aussehen des Methanmoleküls.

Das Kugel-Stäbchen - Modell: es dient zur besseren Veranschaulichung der räumlichen Anordnung der Atome.

DIPOLMOMENT

DER GESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFE

=

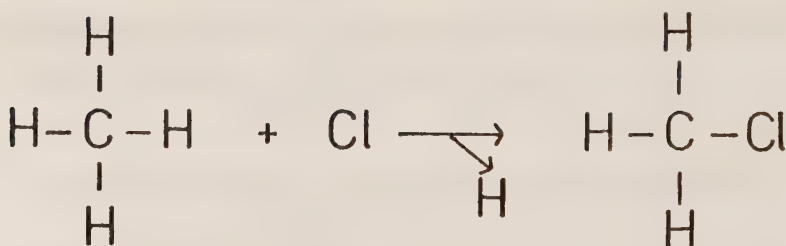
NULL

2.1.3. Die physikalischen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Mit zunehmender Kettenlänge gehen die gesättigten Kohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur vom gasförmigen, über den flüssigen, in den festen Zustand über.

Das Dipolmoment aller gesättigten Kohlenwasserstoffe beträgt Null, die Moleküle sind unpolar. Hieraus erklärt sich ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und ebenso ihre fehlende Mischbarkeit in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. in Wasser.

Unter SUBSTITUTIONSREAKTION versteht man den Ersatz von H-Atomen durch andere Atome.



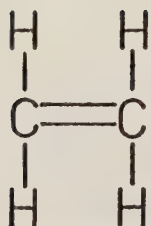
2.1.4. Die chemischen Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Bei Zimmertemperatur sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe ausgesprochen reaktionsträge.

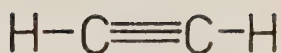
Bei Erhöhung von Druck oder Temperatur und bei Einwirkung von Licht können sie mit anderen Stoffen reagieren. Dabei werden die H-Atome durch andere Atome ersetzt und man spricht von Ersatz - oder S u b s t i t u t i o n s r e a k - t i o n e n .

Mischungen von Luft mit Kohlenwasserstoffdämpfen oder mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen können bei Zündung explosionsartig verbrennen (Prinzip des Benzinmotors).

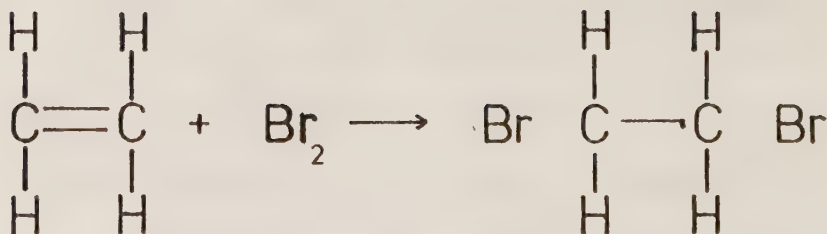
Unter "Cracking" versteht man in der Technik das Erhitzen von Kohlenwasserstoffen auf einige 100°C unter Ausschluss von Luftsauerstoff. Dabei werden die Bindungen zwischen C-Atomen gespalten, so daß kleinere Bruchstücke der Moleküle entstehen.



DOPPELBINDUNG



DREIFACHBINDUNG



HALOGEN-ANLAGERUNG (Brom) AN EINEN UNGE-
SÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFF.

2.2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe besitzen Doppel - oder Dreifachbindungen. Sie enthalten folglich weniger Wasserstoffatome und addieren leicht andere Moleküle, wie z.B. Halogene, Halogenwasserstoffe, Säuren und unter der Wirkung von Katalysatoren auch Wasserstoff.

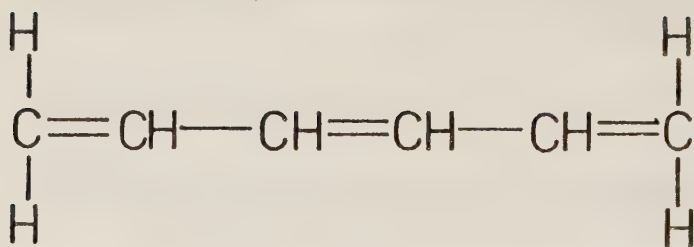
Die Addition von Brom wird als Nachweisreaktion benutzt:

Bromwasser (braun) wird von Benzin (enthält ungesättigte Kohlenwasserstoffe) entfärbt.

Ein praktisch besonders wichtiges Beispiel einer Additionsreaktion ist die Polymerisationsreaktion, d.h. die Anlagerung anderer ungesättigter Moleküle an die Doppelbindung, so daß hochmolekulare Ketten entstehen.

Einzelstehende Doppelbindungen polymerisieren wenig; endständige oder durch Fremdatome oder Konjugation aktivierte Doppelbindungen polymerisieren besonders leicht. Die Polymerisation wird durch Katalysatoren beschleunigt. Diese spielen die Rolle eines Initiators, d.h. sie bilden mit dem Grundmolekül ein kurzlebiges Radikal, das nachher weiter reagiert:

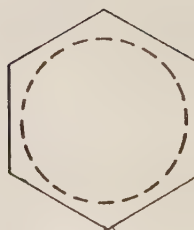
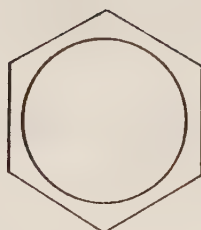
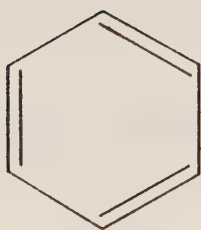
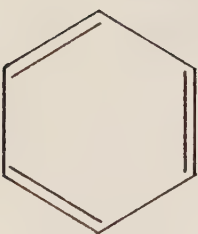
Bei Verwendung von großen Katalysatorenmengen werden viele solcher Initiator Komplexe gebildet,



UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFF MIT KONJUGIER-
TEN DOPPELBINDUNGEN.

folglich bleiben weniger Grundmoleküle für die Kette verfügbar und es entstehen kurze Polymerisationsprodukte.

Wechseln sich in einer Kette Einfach - und Doppelbindungen ab, so spricht man von **k o n j u g i e r t e n** Doppelbindungen, diese sind besonders reaktionsfähig.



Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten des BENZOLRINGS

2.3. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol besteht aus 6 C-Atomen mit drei abwechselnden Doppelbindungen. Der Benzolkern stellt also ein abgeschlossenes konjugiertes System mit drei Doppelbindungen dar.

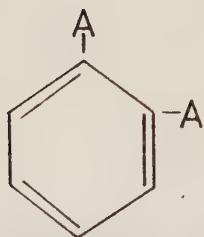
Im 6- wie auch im 5-Ring bilden die Valenzen einen Winkel, der nahezu dem Tetraederwinkel (109^0) entspricht, folglich sind die Bindungen sehr fest.

3-, 4- und 7-Ringe weichen vom Tetraederwinkel ab, die Bindungen stehen daher unter großer Spannung, deshalb sind sie nicht beständig.

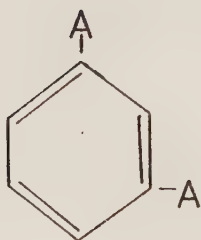
BENZOL verhält sich trotz seiner drei Doppelbindungen wie eine GESÄTTIGTE VERBINDUNG.

2.3.1. Chemisches Verhalten des Benzols.

Benzol hat drei Doppelbindungen, ist also eine ungesättigte Verbindung. Die Doppelbindungen sind jedoch im Gegensatz zu Doppelbindungen in ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr fest. Benzol verhält sich also trotz seiner drei Doppelbindungen wie eine gesättigte Verbindung. Es neigt mehr zu Substitutionsreaktionen als zu Additionsreaktionen. Additionsreaktionen sind nur durch starkes Erhitzen oder unter Mitwirkung von Katalysatoren möglich.



ORTHO – STELLUNG



META – STELLUNG



PARA – STELLUNG

2.3.2. Substitution am Benzolkern

Bei einen Substituenten erhält man ein Monosubstitutionsprodukt.

Bei zwei Substituenten sind drei Stellungen möglich:

Orthostellung: die Substituenten stehen an zwei benachbarten C-Atomen.

Metastellung: die Substituenten werden von einem nicht substituierten C-Atom getrennt.

Parastellung: die beiden Substituenten stehen an zwei gegenüberliegenden C-Atomen, sind also von zwei nicht substituierten C-Atomen getrennt.

Im dritten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 3. Stereochemie organischer Moleküle
 - 3.1. Konformation
 - 3.2. Molekülasymmetrie
 - 3.3. Der räumliche Bau optisch aktiver Verbindungen

ABSTAND zwischen C – und H – Kern

=

BINDUNGSLÄNGE

=

1,07 Å

BINDUNGSWINKEL

=

TETRAEDERWINKEL

=

109° 28'

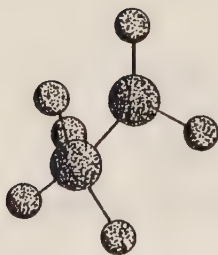
3. Stereochemie organischer Moleküle.

Im Methan ist das C-Atom von vier H-Atomen tetraedisch umgeben,

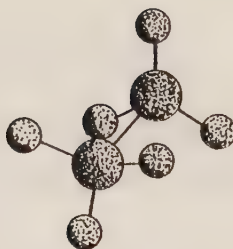
Der Abstand zwischen C - und H - Kern = Bindungslänge beträgt 1,07 Å.

Der Bindungswinkel ist der Tetraederwinkel und dieser beträgt $109^{\circ}28'$.

Bei Derivaten sind die Bindungslängen nahezu konstant, lediglich die Bindungswinkel können etwas variieren; aus größeren Abweichungen resultiert ein höherer Energiegehalt und damit eine geringere Stabilität.



ekliptisch



gestaffelt

Zwei Konformationen des Äthan-
Moleküls.

3.1. Konformation.

Bei C - C-Bindungen ist eine vollständige freie Rotation der Substituenten möglich. Die Atome durchlaufen bei einer solchen Drehung bestimmte, ausgezeichnete Stellungen.

Man bezeichnet die einzelnen räumlichen Anordnungen (die also durch Drehungen um die C - C-Bindungen ineinander überführt werden können) als

K o n f o r m a t i o n des betreffenden Moleküls.

Beim Äthan verdienen zwei Extremformen besonderes Interesse:

die g e s t a f f e l t e - und
die e k l i p t i s c h e Konformation.

Die Umwandlung der einzelnen Konformationen ineinander geht relativ leicht vor sich, die einzelnen Konformationen sind einander energetisch n i c h t gleichwertig. So ist die ekliptische Form energiereicher als die gestaffelte Form.



Schematische Darstellung der Drehung von polarisiertem Licht durch eine optisch aktive Substanz. Die Polarisationssebene wird um den Drehwinkel α gedreht.

3.2. Molekülasymmetrie.

Von einigen Substanzen existieren zwei verschiedene Formen. Diese unterscheiden sich nicht in ihren chemischen Eigenschaften, wohl aber in ihrem Verhalten gegenüber polarisiertem Licht. Solche Substanzen sind z.B.:

sekund. Butylalkohol,
Glycerinaldehyd,
Milchsäure.

Die eine Form dreht dabei die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach links, die andere um den gleichen Betrag nach rechts. Das Ausmaß der Drehung hängt dabei ab von der:

Konzentration der Substanz,
Schichtdicke,
Wellenlänge des benutzten Lichtes.



SPIEGELBILDISOMERE=ENANTIOMERE

3.3. Der räumliche Bau optisch aktiver Verbindungen

Untersucht man den räumlichen Bau optisch aktiver Verbindungen, so zeigt sich, daß ihre Moleküle immer in zwei räumlich verschiedenen, zueinander spiegelbildlichen Formen existieren können, die sich miteinander nicht zur Deckung bringen lassen.

Es handelt sich also bei dieser Form der Isomerie um die sogenannte **S p i e g e l b i l d i s o m e r i e**. Diese tritt nur bei dissymmetrischen (chiralen) Molekülen auf, d.h. sie besitzen weder Symmetrieachse, noch Symmetriezentrum.

Chirale Moleküle treten in zwei Formen auf, die sich zueinander wie rechte und linke Hand verhalten, also nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können.

Die zueinander spiegelbildlichen Formen werden **E n a n t i o m e r e** genannt.

Molekülasymmetrie kommt häufig dadurch zustande, daß die betreffenden Moleküle ein C-Atom enthalten, das mit vier verschiedenen Substituenten verbunden ist.

Versuchen Sie die folgenden Fragen zu beantworten!

1. Grund für die Vielzahl organischer Verbindungen ist:

- (a) die große Zahl der beteiligten Elemente;
- (b) die Reaktionsfreudigkeit des Kohlenstoffatoms;
- (c) die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms;
- (d) die Kohlenstoffatome können sich praktisch unbegrenzt mit anderen Kohlenstoffatomen zu Ketten oder Ringen verbinden;
- (e) c und d sind richtig.

2. Gesättigte Kohlenwasserstoffe weisen kein Dipolmoment auf, deshalb
sind sie in Wasser gut löslich.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

3. Zum Nachweis von ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann man Halogene benutzen, weil
sie an der Doppelbindung leicht andere Atome addieren.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)			-

4. Konjugierte Doppelbindungen liegen vor:

- (a) wenn in einem Kohlenwasserstoff mindestens vier Doppelbindungen vorliegen;
- (b) wenn in einem Kohlenwasserstoff zwischen letztem und zweitletztem C-Atom eine Doppelbindung vorliegt;
- (c) wenn in einem Kohlenwasserstoff nur Doppelbindungen vorliegen;
- (d) wenn sich in einer Kohlenwasserstoffkette Einfach- und Doppelbindungen abwechseln;
- (e) wenn ein H-Atom, das an einer Doppelbindung steht, von einem anderen Atom substituiert wurde.

5. Bei der Polymerisation von Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen spielen Katalysatoren eine Rolle; bei der Verwendung von großen Katalysatormengen entstehen:

- (a) sehr lange Polymerisationsprodukte;
- (b) viele kurze Polymerisationsprodukte;
- (c) keine Polymerisationsprodukte, da der Initiator-Komplex sofort zerfällt;
- (d) die Menge der Katalysatoren hat auf die Kettenlänge keinen Einfluß;
- (e) keine Antwort ist richtig.

6. Unter Konformation versteht man:

- (a) die einzelnen räumlichen Anordnungen eines Moleküls;
- (b) die optische Aktivität;
- (c) die energetische Gleichwertigkeit;
- (d) die Spiegelbilisomerie;
- (e) der Begriff hat nur in der anorganischen Chemie Bedeutung.

7. 3-, 4- und 7-Ringe sind sehr stabil,
weil

die Valenzen einen Winkel bilden, der dem Tetraeder-
winkel (108°) entspricht.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

8. Bei der zweifachen Substitution am Benzolring stehen die
Substituenten in Orthostellung wenn:

- (a) ein nicht substituiertes C-Atom dazwischen steht;
- (b) zwei nicht substituierte C-Atome dazwischen stehen;
- (c) kein nicht substituiertes C-Atom dazwischen steht;
- (d) kein C-Atom dazwischen steht;
- (e) c und d sind richtig.

Lösungen:

1 a

2 c

3 a

4 d

5 b

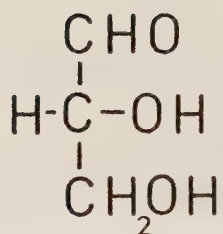
6 a

7 e

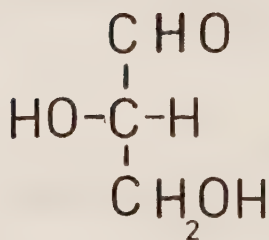
8 e

Im vierten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 4. Einfache Substitution an einem C-Atom oder an mehreren
 - 4.1. Einfache Substitution durch Sauerstoff
 - 4.1.1. Benennung der Alkohole
 - 4.1.1.1. Primäre Alkohole
 - 4.1.1.2. Sekundäre Alkohole
 - 4.1.1.3. Tertiäre Alkohole
 - 4.1.2. Die physikalischen Eigenschaften der Alkohole
 - 4.1.3. Die chemischen Eigenschaften der Alkohole
 - 4.1.4. Einige Alkohole und ihre Bedeutung
 - 4.1.5. Die mehrfachen Alkohole
 - 4.1.5.1. Glykol
 - 4.1.5.2. Glycerin
 - 4.1.6. Enole und Phenole
 - 4.1.6.1. Eigenschaften der Enole und Phenole
 - 4.1.6.2. Die Keto-Enol-Tautomerie
 - 4.1.7. Die Äther
 - 4.1.7.1. Bildung der Äther
 - 4.1.7.2. Eigenschaften der Äther
 - 4.1.8. Ester Benennung und Bildung
 - 4.1.8.1. Vorkommen der Ester
 - 4.1.8.2. Phosphatide



D-(+) GLYCERINALDEHYD



L-(-) GLYCERINALDEHYD

Will man die räumliche Anordnung der Substituenten am asymmetrischen C-Atom einer optisch aktiven Substanz angeben, so hat man den Glycerinaldehyd als Bezugssubstanz gewählt.

Die rechtsdrehende Form wird als D-Form bezeichnet, von dexter (lat.) = rechts.

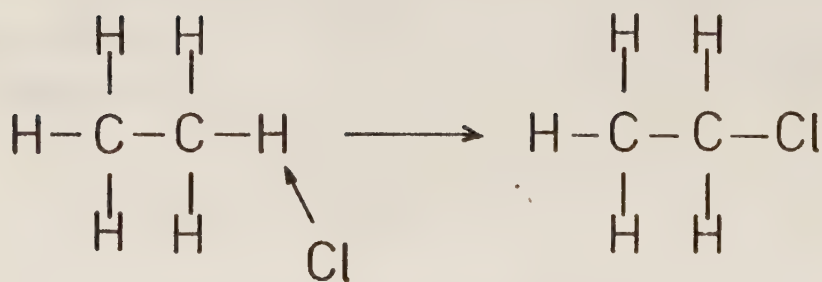
Die andere Form heißt L-Form, von laevis (lat.) = links.

D- und L-Reihe werden von D- und L-Glyceriealdehyd abgeleitet. Zugehörigkeit zur D- bzw. L-Reihe sagt nichts über den Drehsinn aus, dieser wird durch (+) oder (-) charakterisiert. So gehört D (-) Fructose zur D-Reihe, ist jedoch links drehend.

EINFACHE SUBSTITUTION



Ersatz eines H-Atoms durch einen
einwertigen Rest.



4. Einfache Substitution an einem
 C-Atom oder an mehreren.

Ersetzt man ein Wasserstoffatom eines Kohlenwasserstoffes durch einen einwertigen Rest, so spricht man von einer einfachen Substitution, dabei ist es gleichgültig ob die Substitution an verschiedenen Kohlenstoffmolekülen stattgefunden hat.

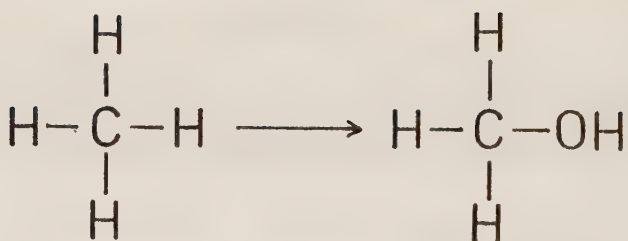
Durch Substitution des Wasserstoffes durch eine
H Y D R O X Y L G R U P P E
entstehen aus Kohlenwasserstoffen die
A L K O H O L E

OH – Gruppe = Hydroxylgruppe

4.1. Einfache Substitution durch Hydroxyl- gruppen.

Erfolgt die Substitution durch eine Hydroxylgruppe, so entstehen die Alkohole. Allen Alkoholen gemeinsam ist also das Vorhandensein einer oder mehrerer OH - Gruppen (Hydroxylgruppen).

Bei der Besprechung der Alkohole interessieren uns die Gruppeneigenschaften. Es sollen nur wenige Einzelglieder besprochen werden.



METHAN $\longrightarrow$ METHANOL

4.1.1. Die Benennung der Alkohole.

Die Bezeichnung der funktionellen Gruppe - OH - erfolgt durch die Endung - ol, die an die entsprechende Kohlenwasserstoffbezeichnung angehängt wird. So ist z.B. das Methanol der Alkohol der Methanreihe.

Die Bestimmung des Stammnamens erfolgt durch die längste Kohlenstoffkette, die die OH-Gruppe trägt.

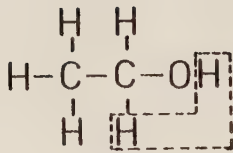
Muß man die C-Atome zur Bezeichnung der Stellung der OH-Gruppe nummerieren, so beginnt man mit dem Ende, das der OH-Gruppe am nächsten steht.

Man unterscheidet außerdem nach der Stellung der OH-Gruppe:

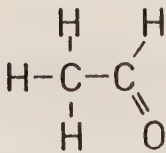
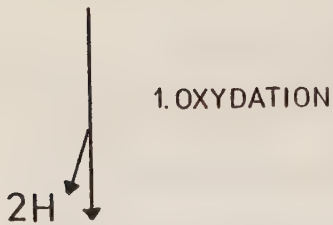
Primäre Alkohole,

Sekundäre Alkohole,

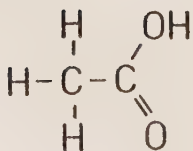
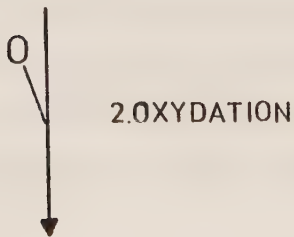
Tertiäre Alkohole.



PRIMÄRER ALKOHOL



ALDEHYD

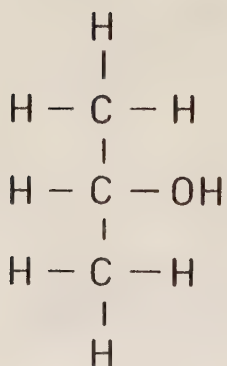


CARBONSÄURE

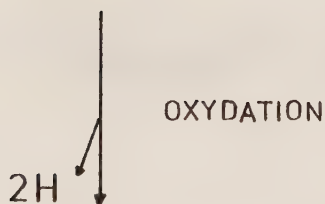
4.1.1.1. Primäre Alkohole

Bei einem primären Alkohol ist das die OH-Gruppe tragende C-Atom mit e i n e m weiteren C-Atom verbunden.

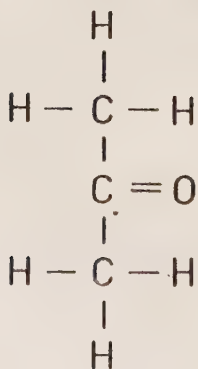
Die Oxydationsprodukte der primären Alkohole sind zunächst die Aldehyde, dann die Carbonsäuren.



SEKUNDÄRER ALKOHOL



OXYDATION

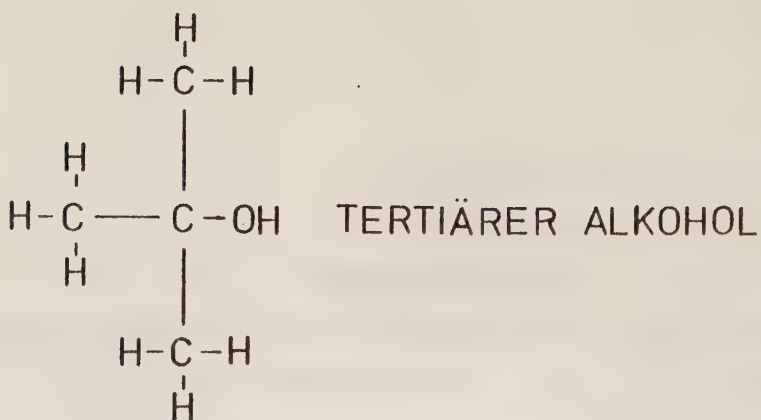


KETON

4.1.1.2. Sekundäre Alkohole.

Bei einem sekundären Alkohol ist das die OH-Gruppe tragende C-Atom mit z w e i weiteren C-Atomen verbunden.

Die Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole sind die Ketone.



KEINE Oxydation möglich!

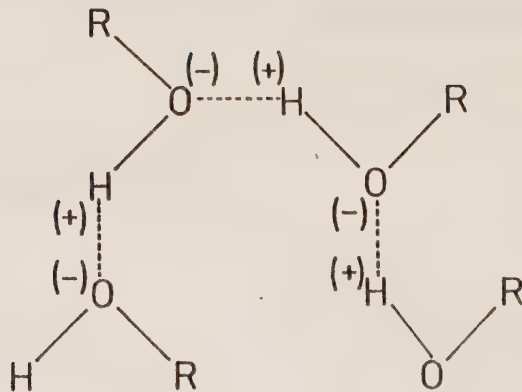
~~OXYDATION~~

4.1.1.3. Tertiäre Alkohole.

Bei einem tertiären Alkohol ist das die OH-Gruppe tragende C-Atom mit d r e i weiteren C-Atomen verbunden.

Die tertiären Alkohole sind ohne Sprengung des Moleküls nicht weiter oxydierbar.

Die niederen Alkohole sind WASSERLÖSLICH.



WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG

4.1.2. Die physikalischen Eigenschaften der Alkohole.

Die Hydroxylgruppe macht die Alkohole w a s s e r -
ä h n l i c h .

Bei den niederen Alkoholen macht die hydrophile Hydroxylgruppe einen relativ großen Anteil des Gesamtmoleküls aus, folglich sind die niederen Alkohole wasserlöslich.

Bei den höheren Alkoholen überwiegt der lipophile "organische" Teil des Moleküls, folglich sind die höheren Alkohole in Wasser nicht löslich, sondern nur in organischen Lösungsmitteln.

Die niederen Alkohole sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten; sie haben einen charakteristischen Geruch.

Die höheren Alkohole sind dickflüssig. Mit zunehmender Molekülmasse steigen Schmelz- und Siedepunkt. Geradkettige Alkohole haben einen höheren Siedepunkt als verzweigte.

Verglichen mit den Kohlenwasserstoffen sind die zwischenmolekularen Kräfte bei den Alkoholen größer. Sie sind auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zwischen den positiv polarisierten Sauerstoffatomen und der Hydroxylgruppe zurückzuführen.

Weiterhin vermögen Alkoholmoleküle auch mit Wassermolekülen Wasserstoffbrücken zu bilden. Steigt jedoch die Molekülmasse, so nehmen die durch die Länge der Kohlenstoffkette bedingten Van der Waal - Kräfte zu und werden schließlich größer als die Wirkungen der Wasserstoffbrücken, d.h. die gegenseitige Anziehung der Alkohole wird stärker als die Anziehung zwischen Alkohol - und Wassermolekülen. Aus dem Gemisch von Alkohol und Wasser bilden sich dann zwei Phasen. Nur Alkohole bis zu drei C-Atomen mischen sich in jedem Verhältnis mit Wasser.

ALKOHOLE wirken als:

PROTONENSPENDER

und

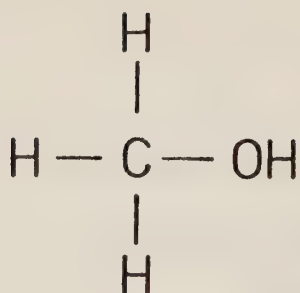
PROTONENEMPFAÑGER



4.1.3. Die chemischen Eigenschaften der Alkohole.

Alkohole zeigen die Eigenschaften ihrer funktionellen Gruppe, sie wirken als Protonenspender und als Protonenempfänger, außerdem als Liganden in Metallkomplexen. Sie sind jedoch schwächere Säuren und Basen als Wasser.

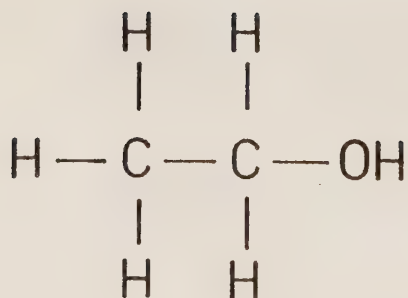
Die Reaktionen von Alkoholen mit Alkalimetallen sind mäßig heftig. Reaktionsprodukte aus Metall und Alkohol sind die salzartigen Alkoholate.



METHYLALKOHOL

oder

METHANOL



ÄTHYLALKOHOL

oder

ÄTHANOL

4.1.4. Einige Alkohole und ihre Bedeutung.

Methylalkohol:

Der giftige Methylalkohol steht als Lösungsmittel zwischen Wasser und Äthylalkohol. Auch in der Dielektrizitätskonstanten drückt sich diese Reihenfolge aus. Er löst Salze schwerer als Wasser und leichter als Äthylalkohol auf. Organische Stoffe löst er ähnlich gut wie Äthylalkohol. Da er billiger als Äthylalkohol ist, findet er im Labor häufige Verwendung.

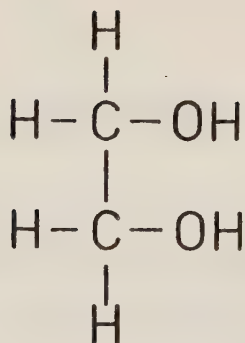
Äthylalkohol:

Der nicht giftige Äthylalkohol wird durch Gärung von zuckerhaltigen Säften gewonnen.

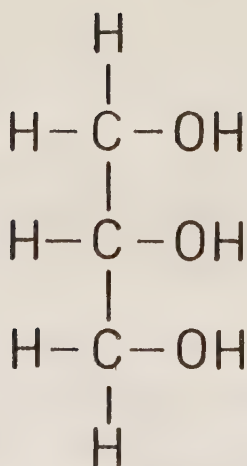
Das Prinzip der alkoholischen Gärung beruht auf der enzymatischen Umwandlung von Zucker in Alkohol und CO_2 . Die bei der Umwandlung benötigten Enzyme werden von der Hefe geliefert.

Der hier beschriebene Vorgang mußte aus didaktischen Gründen stark vereinfacht beschrieben werden. In Wirklichkeit laufen bei der Gärung neben dieser Hauptreaktion noch viele Nebenreaktionen ab.

Äthylalkohol spielt eine wichtige Rolle als Genußmittel, als Lösungsmittel und als Ausgangssubstanz für viele chemische Umsetzungen.



GLYKOL



GLYCERIN

4.1.5. Die mehrfachen Alkohole.

Sind mehrere Kohlenstoffatome mit Hydroxylgruppen ausgestattet, so handelt es sich bei diesem Stoff um einen mehrfachen Alkohol.

Mehrfache Alkohole besitzen ähnliche Eigenschaften wie die einfachen Alkohole.

4.1.5.1. Glykol.

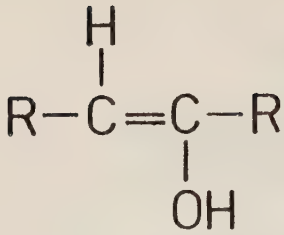
Glykol ist der einfachste zweiwertige Alkohol. Sein Geschmack ist süßlich.

4.1.5.2. Glycerin.

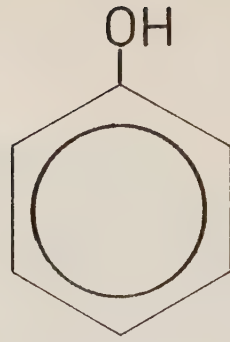
Glycerin ist der dreifache Alkohol der Propanreihe. Seine technische Verwendungen sollen kurz angedeutet werden:

Der Siedepunkt des Glycerins liegt bei etwa 300°C ; es mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser; wässrige Glycerinlösungen haben einen tiefen Gefrierpunkt und finden daher Verwendung als Frostschutzmittel. Sie dunsten nicht ein, weil Glycerin das Wasser stark anzieht.

Als Salbengrundlage findet Glycerin Verwendung in der kosmetischen - und pharmazeutischen Industrie.



ENOL



PHENOL

ENOLE = ungesättigte Alkohole

PHENOLE = aromatische ENOLE

4.1.6. Enole und Phenole.

Steht die Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen C-Atom, so heißt sie Enol-Gruppe. (Von en = Doppelbindung und ol von Alkohol.)

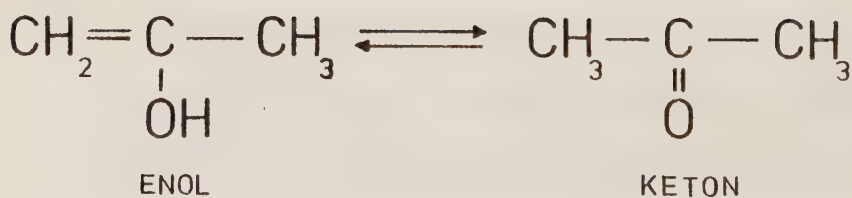
Phenole sind Verbindungen, die die Hydroxylgruppe direkt an einem Benzolring tragen. Sie reagieren stärker sauer als die Alkohole.

4.1.6.1. Eigenschaften der Enole und Phenole.

Phenole sind farblose, feste Körper, die in Wasser löslich sind. Als Alkohole können sie mit Säuren Ester bilden. Da sie weiterhin in wässrigen Lösungen schwach saure Reaktionen zeigen, bilden sie Salze, die Phenolate heißen.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

Enole sind ungesättigte Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppe an einer Doppelbindung steht. Phenole sind aromatische Enole, denn die Hydroxylgruppe steht an einem C-Atom eines aromatischen Ringes.

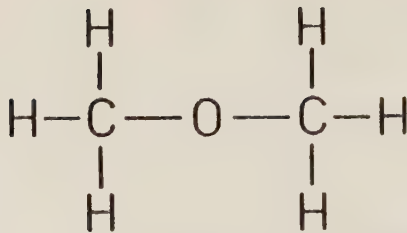


4.1.6.2. Die Keto - Enol - Tautomerie.

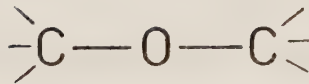
Die Enolverbindungen sind sehr unbeständig. Sie lagern sich um zu Ketonen oder Aldehyden. Keton und Enol beziehungsweise Aldehyd und Enol sind jeweils Isomere. Man nennt dies Art der Isomerie, bei der zwei isomere Verbindungen miteinander im Gleichgewicht stehen, sich also ineinander umwandeln können

T a u t o m e r i e .

Die genaue Beschreibung der Tautomerie erfolgt im Kapitel Isomerien.



ÄTHER



ÄTHER — BINDUNG
o.
SAUERSTOFFBRÜCKE



4.1.7. Die Äther.

Äther sind organische Verbindungen, bei denen ein Sauerstoffatom zwischen zwei Kohlenstoffresten steht.

Die C - O - C-Gruppe heißt ÄTHERBINDUNG oder Sauerstoffbrücke.

Man unterscheidet zwischen aliphatischen und aromatischen Äthern.

4.1.7.1. Bildung der Äther.

Einfache Äther entstehen durch Wasserabspaltung aus Alkoholen unter Einwirkung von Katalysatoren, dies sind:

starke Mineralsäuren oder Aluminiumsilikate bei 240° - 260°C .

D I Ä T H Y L Ä T H E R ist wasser – und fettlöslich, außerdem besitzt er narkotische Eigenschaften.

Die W A S S E R L Ö S L I C H K E I T gewährleistet den Transport im Blut.

Die F E T T L Ö S L I C H K E I T gewährleistet die Aufnahme ins Nervensystem.

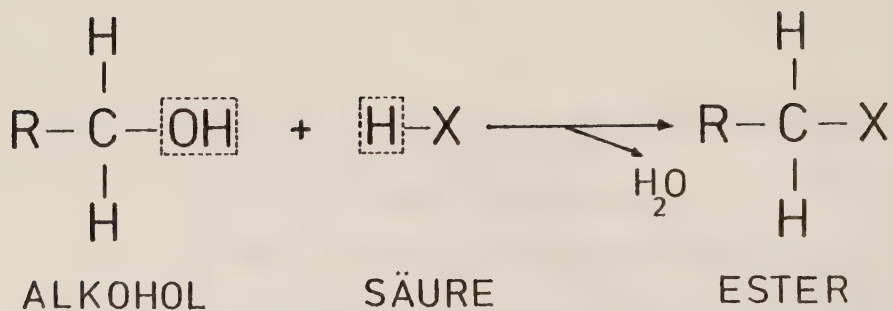
4.1.7.2. Eigenschaften der Äther

In der Umgangssprache versteht man unter "Äther" den D i ä t h y l ä t h e r . Er ist in Wasser nur wenig löslich. Wegen seines geringen spezifischen Gewichtes schwimmt er auf Wasser. Gegenüber organischen Stoffen besitzt er ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen.

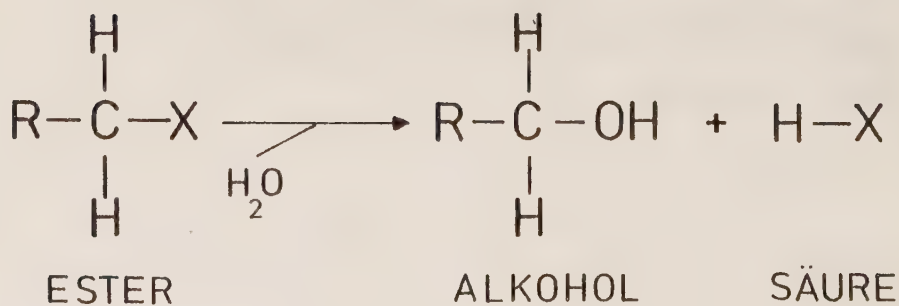
Die Flüchtigkeit des Äthers und eine gewisse Löslichkeit in Wasser einerseits und in fettartigen Stoffen andererseits sind Voraussetzungen für seine Verwendung als einzuatmendes Narkosemittel.

Zu diesen physikalischen Eigenschaften kommen noch pharmakologische, so daß man früher Äther allein oder mit anderen Mitteln, wie z.B. Chloroform, zur Narkose verwendete.

ESTERBILDUNG



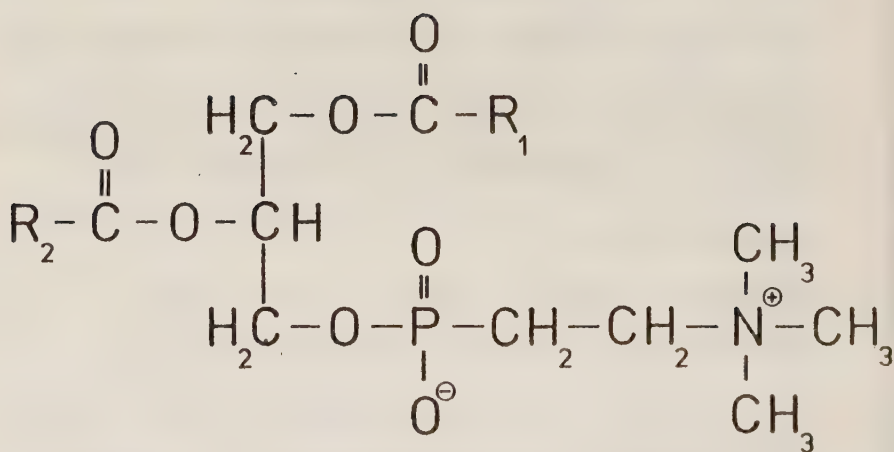
ESTERHYDROLYSE



4.1.8. Ester, Benennung und Bildung.

Ester sind Verbindungen der Alkohole mit Säuren, die unter Wasseraustritt entstehen. Es gibt sowohl Ester der anorganischen, als auch der organischen Säuren. Die Esterbildung ist umkehrbar, denn durch Hydrolyse, d.h. den Eintritt von Wasser in das Molekül, entstehen wiederum Alkohol und Säure.

Esterbildungsreaktionen verlaufen meist leicht, manchmal unter Mitwirkung von Katalysatoren oder wasserentziehenden Mittel. Man vergleicht sie aber zu Unrecht mit einer Salzbildung aus Metallhydroxyd und Säure, denn die Salzbildung ist eine mit unmeßbar hoher Geschwindigkeit ablaufende Reaktion und zwar eine Ionenreaktion. Ester dagegen sind keine Ionenverbindungen, sondern sie sind homöopolar und ihre Bildung verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit.



Diglycerid

Phosphatrest

Cholin

Glycerinphosphatid (Lecithin)

4.1.8.1. Vorkommen der Ester.

Phenole oder Phenolderivate werden im Organismus mit Sulfat verestert. Diese Ester sind nicht so giftig wie die freien Phenole. Sie werden als Alkalisalze mit dem Urin ausgeschieden.

Die sauren Mucopolysaccharide sind Sulfatester. Hierzu gehört auch das Heparin, das unter anderem die Blutgerinnung hemmt.

Die Neutralfette sind Ester aus je einem Molekül Glycerin und drei Fettsäuremolekülen.

Die Glycerophosphatide sind Phosphorsäurediester. Sie bestehen aus einem Phosphatrest, der mit einem Diglycerid und einem weiteren Alkohol verestert ist. Im Falle des Lecithins ist das Cholin.

Fragen:

1. Von einer einfachen Substitution spricht man, wenn:
 - (a) an einem C-Atom eines Kohlenwasserstoffes ein H-Atom durch einen einwertigen Rest ersetzt worden ist;
 - (b) an mehreren C-Atomen eines Kohlenwasserstoffes jeweils ein H-Atom durch einen einwertigen Rest ersetzt worden ist;
 - (c) an einem C-Atom eines Kohlenwasserstoffes mehrere H-Atome durch einen einwertigen Rest ersetzt worden sind;
 - (d) an mehreren C-Atomen eines Kohlenwasserstoffes jeweils mehrere H-Atome durch einen einwertigen Rest ersetzt worden sind;
 - (e) ein C-Atom durch ein anderes ersetzt worden ist.

2. Bei einem sekundären Alkohol ist das die Hydroxygruppe tragende C-Atom
 - (a) mit einem weiteren C-Atom verbunden;
 - (b) mit keinem weiteren C-Atom verbunden;
 - (c) mit drei weiteren C-Atomen verbunden;
 - (d) mit zwei weiteren C-Atomen verbunden;
 - (e) mit einem weiteren C-Atom doppelgebunden.

3. Die Oxydationsprodukte der tertiären Alkohole sind:
 - (a) die Carbonsäuren;
 - (b) die Ketone;
 - (c) die sekundären Alkohole;
 - (d) die primären Alkohole;
 - (e) die tertiären Alkohole sind nicht weiter oxydierbar.

4. Die niederen Alkohole sind wasserlöslich

weil

die hydrophile Hydroxygruppe einen relativ großen Anteil des Gesamtmoleküls ausmacht.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

5. Bei einem Enol steht die Hydroxygruppe an einem:

- (a) doppelgebundenen C-Atom;
- (b) einfachgebundenen C-Atom;
- (c) dreifachgebundenen C-Atom;
- (d) Benzolring;
- (e) hochmolekularen Kohlenwasserstoff.

6. Stehen zwei isomere Verbindungen miteinander im Gleichgewicht, d.h. sie können sich in einander umwandeln, nennt man diese Erscheinung:

- (a) Strukturisomerie;
- (b) Tautomerie;
- (c) Mesomerie;
- (d) Konformationsänderung;
- (e) Konfigurationsänderung;

Lösungen:

1 b

2 d

3 e

4 a

5 a

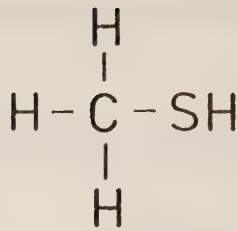
6 b

Im fünften Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

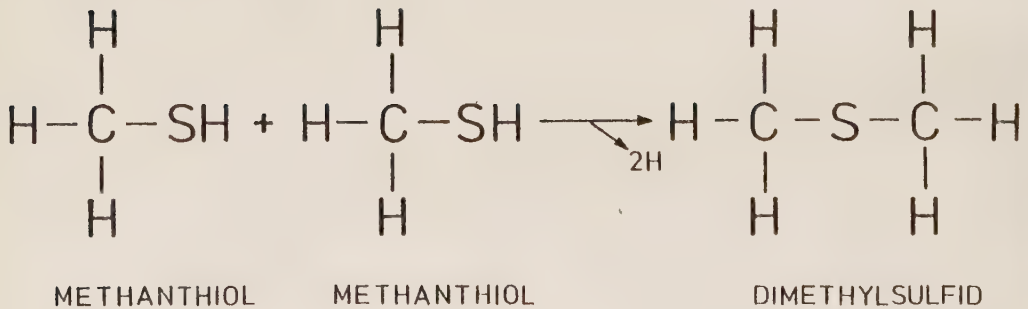
5. Einfache Substitution durch Schwefel

5.1. Mercaptane oder Thiole

5.2. Thioäther



Methanthiol o. Methylmerkaptan



5. Einfache Substitution durch Schwefel.

5.1. Merkaptane oder Thiole.

Merkaptane, auch Thiole genannt, sind die Schwefelanaloge der Alkohole.

Methanthiol oder Methylmerkaptan kann als Monomethylester des Schwefelwasserstoffes aufgefaßt werden. Im Darm entsteht es bei der Fäulnis von Eiweißkörpern. Es hat einen unangenehmen Geruch (ähnlich faulem Kohl).

5.2. Thioäther.

Analog den Alkoholen können zwei Moleküle Thiol durch Wasserstoffabspaltung einen Thioäther bilden.

Der einfachste Vertreter der Thioäther ist das Dimethylsulfid.

Im sechsten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

6. Einfache Substitution durch Stickstoff

6.1. Nitroverbindungen

6.2. Amine, Einteilung und Benennung

6.2.1. Eigenschaften der Amine

6.2.2. Typische Reaktionen der Amine

6.2.2.1. Protonenaddition

6.2.2.2. Hydroxydbildung

6.2.2.3. Das pH-abhängige Gleichgewicht dieser beiden Reaktionen

6.2.2.4. Alkylierungsreaktion der Amine

6.2.2.5. Methylierungsreaktion

6.2.2.6. Reaktion mit salpetriger Säure (HNO_2)

6.2.2.7. Reaktion mit Aldehyden und Ketonen

6.2.2.8. Reaktion mit Carbonsäuren

6.2.3. Die biochemische Bedeutung der Amine

6.2.4. Cyclische Amine und Alkaloide, Porphyrine

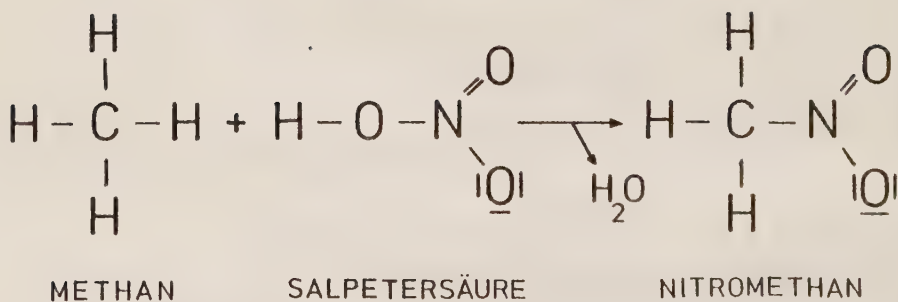
6.2.4.1. Pyrrol

6.2.4.2. Pyridin

6.2.4.3. Alkaloide

6.2.4.4. Porphyrine (Blut- und Blattfarbstoff)

FORMAL :



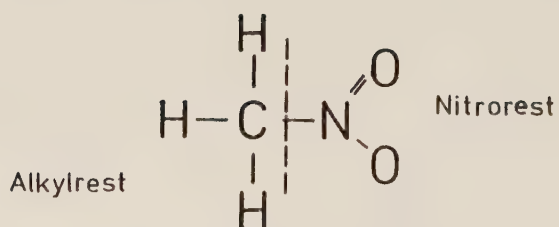
6. Einfache Substitution durch Stick-
 stoff.

6.1. Nitroverbindungen.

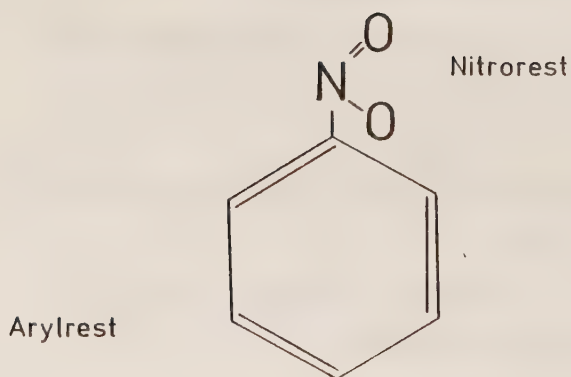
Nitroverbindungen sind Derivate der Kohlenwasserstoffe, bei denen ein H-Atom durch den Rest NO_2 ersetzt ist. Das Stickstoffatom steht unmittelbar am Kohlenstoffatom.

Die Nitrokohlenwasserstoffe sind mit den Estern der salpetrigen Säure isomer.

Das Nitroglycerin ist ein Ester der Salpetersäure mit Glycerin und keine Nitroverbindung.



Nitromethan



Nitrobenzol

6.2. Amine, Einteilung und Benennung

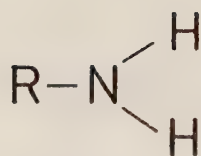
Die Amine sind Abkömmlinge des Ammoniaks, in dem ein Alkyl- oder Arylrest die Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome einnimmt.

Alkylrest: Alkyle sind die einwertigen Reste, die man von den Paraffinen (Alkanen) durch Wegnahme eines H-Atoms erhält.

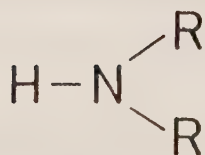
Arylrest: Aryle sind die einwertigen Reste, die man von den Aromaten durch Wegnahme eines H-Atoms erhält.

Man unterscheidet primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Die Bezeichnung bezieht sich auf die Zahl der substituierten Wasserstoffatome des Ammoniaks und nicht etwa auf die Stellung des Stickstoffatoms an primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen.

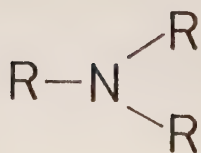
Kommen in einer Verbindung zwei Aminogruppen vor, so nennt man sie ein Diamin.



Primäres Amin



Sekundäres Amin



Tertiäres Amin

6.2.1. Eigenschaften der Amine.

Mit zunehmendem Molekulargewicht gehen die Amine vom gasförmigen in den flüssigen und schließlich in den festen Zustand über.

Ihre Wasserlöslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

6.2.2. Typische Reaktionen der Amine.

Die primären Amine enthalten zwei substituierbare Wasserstoffatome.

Die sekundären Amine enthalten ein substituierbares Wasserstoffatom.

Den tertiären Aminen fehlt ein solches Wasserstoffatom.

6.2.2.1. Protonenaddition.

Amine reagieren mehr oder weniger basisch. Sie können wie NH_3 an das ungebundene Elektronenpaar des Stickstoffes ein Proton addieren. Das dabei entstehende Kation bindet ein Anion, es entsteht ein Aminsalz.

6.2.2.2. Hydroxydbildung.

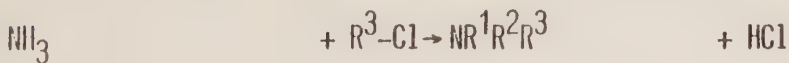
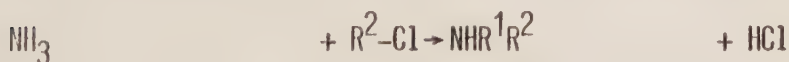
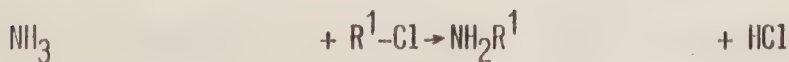
Dieser Vorgang ist der Bildung von Ammoniumsalzen vergleichbar. In basischem Milieu werden die Aminsalze gespalten.

6.2.2.3. Das pH-abhängige Gleichgewicht dieser beiden Reaktionen.

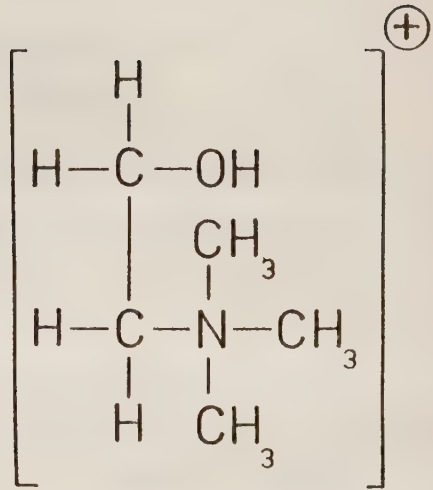
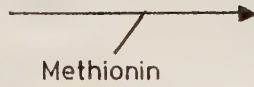
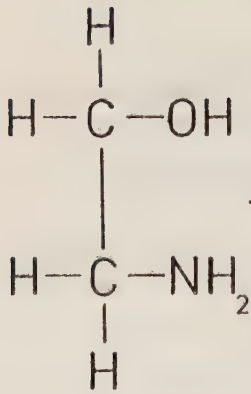
Bildung und Spaltung von Aminsalzen sind pH-Abhängig. Im basischen Milieu liegt das ungeladene Amin vor, im sauren das Kation. Die Protonenaffinität des Amins wird durch den pK -Wert ausgedrückt.

6.2.2.4. Alkylierungsreaktion der Amine.

Amine lassen sich nach folgendem vereinfachten Reaktionsschema alkylieren:



Man nennt das letzte Produkt aus dieser Reihe ein quartäres Ammoniumsalz, in ihm liegt der Stickstoff vierbindig vor.

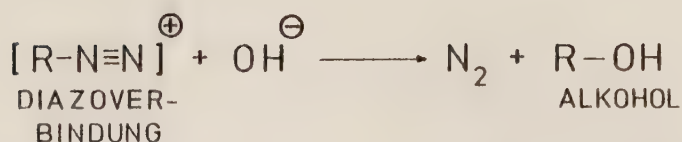
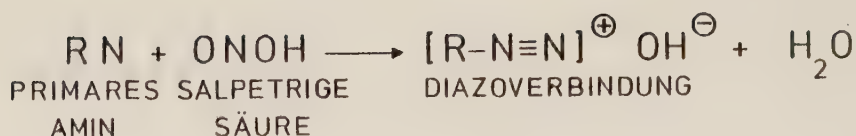


2-Aminoäthanol

Cholin

6.2.2.5. Methylierungsreaktion.

Biologisch wichtig sind unter anderem die methylierten Amine. Das Cholin zum Beispiel wird aus dem 2-Amino-äthanol gebildet. Methylgruppendonator ist hierfür das Methionin.



DIAZOVERBINDUNGEN aliphatischer Amine

==

INSTABIL

DIAZOVERBINDUNGEN aromatischer Amine

==

STABIL

6.2.2.6. Reaktion mit salpetriger Säure (HNO_2).

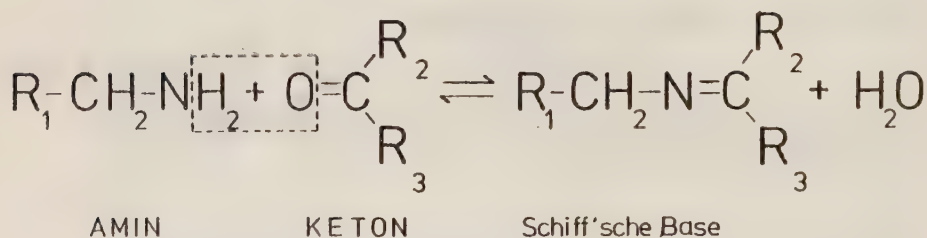
Diese Reaktion dient zum Nachweis (Unterscheidung) von primären, sekundären und tertiären Aminen.

Reaktion mit primären Aminen ergibt eine Diazoverbindung. Die Diazoverbindungen aliphatischer Amine sind sehr instabil. Sie zerfallen sofort unter Bildung von Stickstoff und Alkohol.

Dagegen sind die Diazoverbindungen von aromatischen Aminen stabiler; mit geeigneten Partnern reagieren sie unter Ausbildung von Azoverbindungen. Man nennt diesen Reaktionstyp Kupplungsreaktion. Er dient zum Nachweis von aromatischen primären Aminen und Nitrit.

Die Reaktion primärer aliphatischer Amine benutzt man in der Eiweißchemie, um die Anzahl der freien Amino-
gruppen in einem Eiweißmolekül zu bestimmen (van Slykesches Verfahren). Man mißt hierbei die Stickstoffmenge, die auf Nitritzusatz freigesetzt wird.

Reaktion mit Aldehyden u. Ketonen.



AMIN + KETON $\longrightarrow$ Schiff'sche
Base

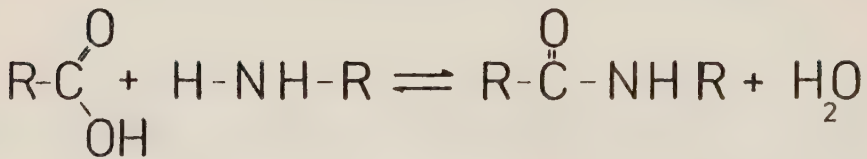
6.2.2.7. Reaktion mit Aldehyden und Ketonen

Aldehyde und Ketone reagieren mit primären Aminen folgendermaßen:

An der Doppelbindung bildet sich unter Wasserabspaltung eine S c h i f f s c h e - B a s e . Diese kann der Doppelbindung hydriert werden.

Schiffsche Basen entstehen z.B. als Zwischenprodukte bei der von Pyridoxalphosphat abhängigen Transaminierungsreaktion.

Reaktion mit Carbonsäure



Carbonsäure

Amin

Carbonsäure-Amid

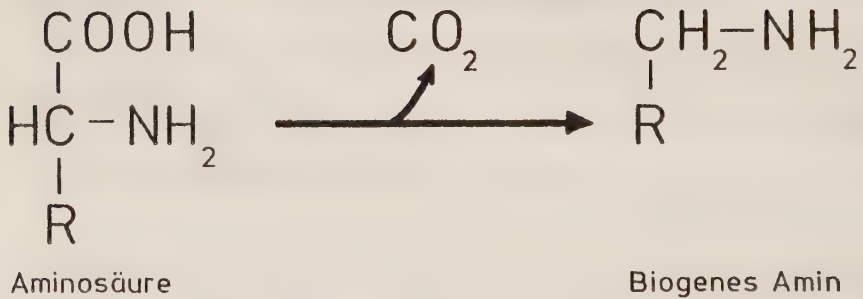


6.2.2.8. Reaktion mit Carbonsäuren.

Unter Wasserabspaltung kann aus einem Amin und einer Carbonsäure ein Säureamid entstehen. Die charakteristische Bindung wird als Peptidbindung bezeichnet. In Proteinen sind die einzelnen Aminosäuren durch Peptidbindungen miteinander verknüpft.

Die Reaktion läuft nicht ohne weiteres ab. Der Chemiker verwendet daher zur Synthese der Peptidbindung Halogen-derivate der Carbonsäuren, z.B. Säurechloride oder -bromide.

Biogene Amine sind die Decarboxylierungsprodukte von Aminosäuren.



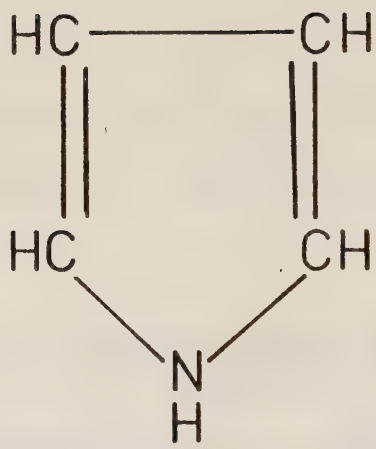
Biogene Amine werden vom Körper unter Mitwirkung von Enzymen gebildet.

6.2.3. Die biochemische Bedeutung der Amine.

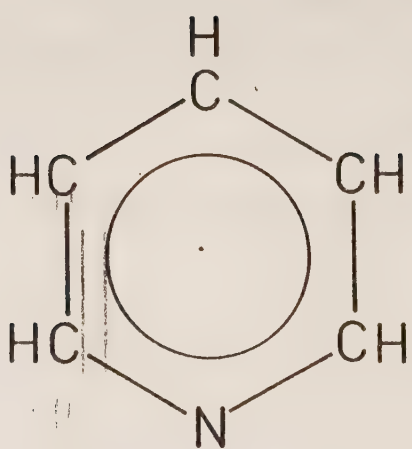
Man findet Amine in kleinen Konzentrationen im menschlichen Körper. Dort verursachen sie meist auffällige Reaktionen.

Histamin wird z.B. bei vielen allergischen Reaktionen freigesetzt, es bewirkt eine Vasodilatation.

Die meisten im Körper vorkommenden Amine sind biogen, d.h. sie werden vom Körper selbst gebildet. Dies erfolgt durch Decarboxylierung von Aminosäuren unter Mitwirkung von Enzymen.



PYRROL



PYRIDIN

6.2.4. Cyclische Amine und Alkaloide, Porphyrine.

Ist ein Stickstoffatom in einem Ring eingebaut, kann ein sekundäres, ein tertiäres Amin oder eine quartäre Ammoniumbase gebildet werden. Es werden 5- oder 6-gliedrige Ringe bevorzugt. Diese können entweder gesättigt, einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

6.2.4.1. Pyrrol.

Der Grundkörper der 5-gliedrigen cyclischen Amine ist das Pyrrol. Es hat einige Eigenschaften mit dem Benzol gemeinsam.

Der Stickstoff verfügt über kein ungebundenes Elektronenpaar und wird erst von sehr starken Säuren protoniert. Pyrrol reagiert daher in Wasser nicht basisch.

Pyrrol ist die Stammsubstanz des Hämoglobins, des Chlorophylls und der Gallenfarbstoffe.

6.2.4.2. Pyridin.

Das Pyridin ist der 6-gliedrige heterocyclische Ring mit einem Stickstoffatom. Das Pyrimidin enthält 2 Stickstoffatome. Man findet Pyridinringe in vielen Alkaloiden. Derivate des Pyrimidins und davon abgeleitet des Purins sind die Basen der Nucleinsäuren.

6.2.4.3. Alkaloide.

Alkaloide sind Amine, die in manchen Pflanzen vorkommen. Sie im Pflanzenkörper keine physiologische Rolle, sondern sind Nebenprodukte des Stoffwechsels, die zum großen Teil beim Auf- und Abbau von Aminosäuren entstehen. Einige Alkaloide wirken auf den tierischen Organismus in spezifischer Weise, andere sind wenig oder gar nicht wirksam.

Der größte Teil der Alkaloide enthält ringförmig gebundenen Stickstoff, manche enthalten zwei- oder mehrere Ringe. Alkaloide sind von großer pharmakologischer Bedeutung.

6.2.4.4. Porphyrine.

Der rote Blutfarbstoff, das Hämoglobin ist eine Verbindung zwischen einem Eiweißkörper, dem Globin, und einer Farbstoffgruppe, dem Häm. Diese Farbstoffgruppe ist ein Pyrrolderivat. Vier Pyrrolkerne sind zu einem Ringsystem verbunden. Dieser Kern heißt Porphyrinring. Porphyrine enthalten ein System von Doppelbindungen in Abwechslung mit einfachen Bindungen (konjugierte Doppelbindungen). Diese sind zusammen mit einem zentralen Eisenatom für den Farbstoffcharakter verantwortlich.

Fragen:

1. Ist ein Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden, so heißt diese Verbindung:

- (a) Ätherbindung;
- (b) Keton;
- (c) Aldehyd;
- (d) Sauerstoffbrücke;
- (e) a und d ist richtig.

2. Ester sind:

- (a) Verbindungen aus Alkohol mit Säuren, die unter Wasser-
austritt entstehen;
- (b) Verbindungen aus Alkohol mit Säuren, die unter Wasser-
zufügung entstehen;
- (c) Verbindungen, die aus zwei Molekülen Alkohol unter Wasser-
austritt entstehen;
- (d) Verbindungen aus Alkohol mit Äthern, die unter kata-
lytischem Wasserentzug entstehen;
- (e) keine der genannten Möglichkeiten ist richtig.

3. Das Schwefelanalogue des Methanols ist:

- (a) der Methyläther;
- (b) das Methylthiol;
- (c) das Methylmerkaptan;
- (d) das Glycerin;
- (e) b und c sind richtig.

4. Nimmt man von einem Paraffin (Alkan) ein H-Atom weg, so erhält man einen einwertigen Rest; dieser heißt:

- (a) Arylrest;
- (b) Alkylrest;
- (c) Alken;
- (d) Alkin;
- (e) Carbonyl.

5. Ersetzt man 2 Wasserstoffatome des Ammoniaks (NH_3) durch Alkylreste, so erhält man:

- (a) ein primäres Amin;
- (b) ein tertiäres Amin;
- (c) eine Aminosäure;
- (d) eine Diaminosäure;
- (e) keine der Antworten ist richtig.

6. Pyrroll ist wie Benzol ein 5-gliedriger Ring,
deshalb
hat es einige Eigenschaften mit dem Benzol gemeinsam.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

Lösungen:

1 e

2 a

3 e

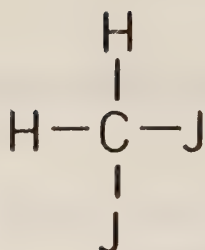
4 b

5 e

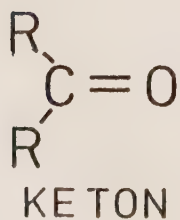
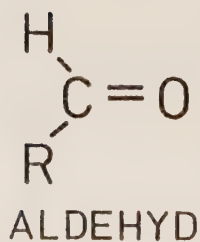
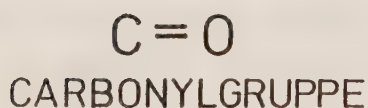
6 a

Im siebten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 7. Zweifache Substitution an einem C-Atom
 oder an mehreren.
- 7.1. Aldehyde und Ketone
- 7.1.1. Hydrierung der Carbonylgruppe
- 7.1.2. Hydratation der Carbonylgruppe
- 7.1.3. Einige wichtige Aldehyde, bzw. Ketone,
 ihre Vorkommen und Bedeutung
- 7.2. Dicarbonylverbindungen, Chinone



Zweifache Substitution durch Jod.
(Methan $\rightarrow$ Dijodmethan)



7. Zweifache Substitution an einem
C-Atom oder an mehreren.

Werden zwei Wasserstoffatome eines C-Atoms in einem Kohlenwasserstoff ersetzt, so spricht man von zweifacher Substitution.

7.1. Aldehyde und Ketone.

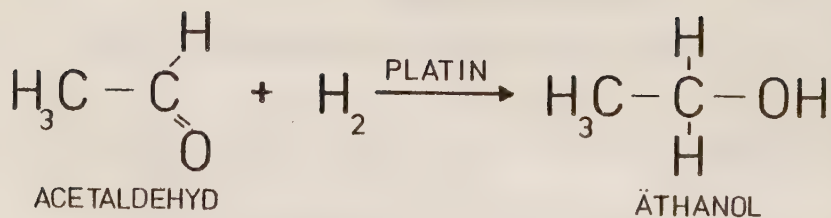
Es gibt zwei Arten organischer Verbindungen mit der Carbonylgruppe:

Aldehyde: sie sind die Oxydationsprodukte der primären Alkohole.

Das Wort Aldehyd ist eine Zusammensetzung und heißt: Alkohol DEHYDrogenatus.

Ketone: sie sind die Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole.

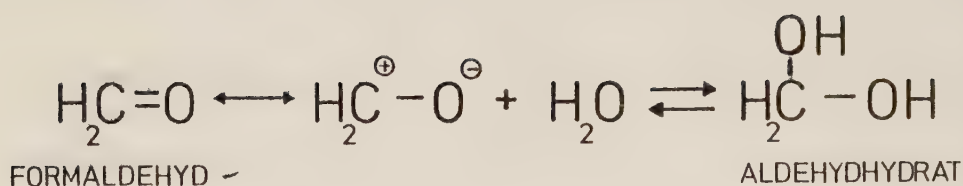
Aldehyde und Ketone haben beide die Carbonylgruppe, sie unterscheiden sich dadurch, daß bei den Aldehyden die Carbonylgruppe an ein primäres C-Atom gebunden ist, während bei den Ketonen die Carbonylgruppe an ein sekundäres C-Atom gebunden ist.



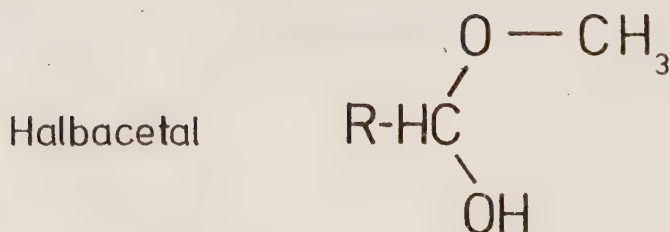
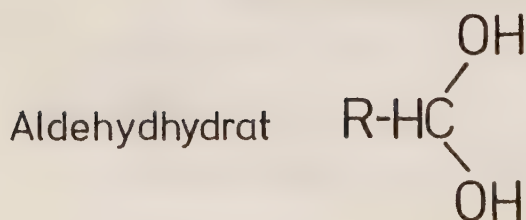
Hydrierung von Acet-
aldehyd.

7.1.1. Hydrierung der Carbonylgruppe.

Aldehyde und Ketone sind durch Anlagerung von zwei H-Atomen wieder zu Alkoholen reduzierbar. Durch Reduktion entstehen aus Aldehyden wieder primäre Alkohole, aus Ketonen werden sekundäre Alkohole.



Wasseranlagerung bei
ALDEHYDEN.

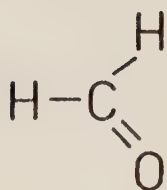


7.1.2. Hydratation der Carbonylgruppe.

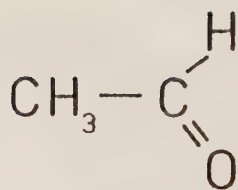
Aldehyde und Ketone lagern in wässriger Lösung ein Wassermolekül an und bilden ein Hydrat.

In dem Aldehydhydrat und in dem Ketonhydrat stehen jeweils 2 Hydroxylgruppen an einem C-Atom.

Wird in diesem Hydrat das H-Atom einer Hydroxylgruppe durch einen organischen Rest ersetzt, so erhält man ein Halb acetal. Wird auch das H-Atom der zweiten Hydroxylgruppe ersetzt, so erhält man ein Acetal.



FORMALDEHYD

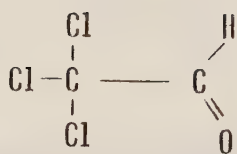


ACETALDEHYD

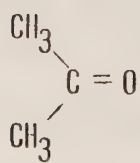
7.1.3. Einige wichtige Aldehyde, bzw. Ketone, ihre Vorkommen und Bedeutung.

Formaldehyd: Formaldehyd leitet sich vom Methan ab, er entsteht durch Oxydation (Dehydrierung) des Methylalkohols und geht bei weiterer Oxydation in Ameisensäure über. Er ist ein farbloses Gas, mit einem stechenden Geruch und besitzt keimtötende Wirkung.

Acetaldehyd: Acetaldehyd leitet sich vom Äthan ab, er ist das Oxydationsprodukt des Äthylalkohols, seine weitere Oxydation ergibt Essigsäure. Der Acetaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die leicht flüchtig ist. Eines seiner Polymerisationsprodukte der Paraldehyd hat als Schlafmittel pharmakologische Bedeutung.



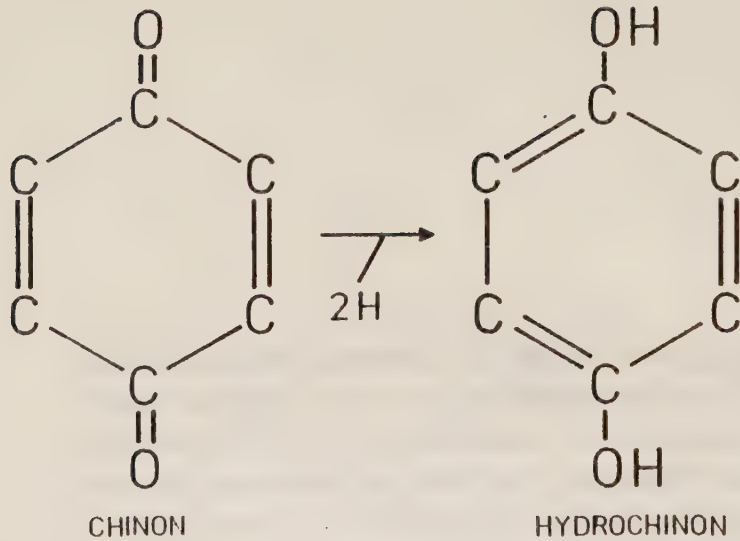
Chloral



Aceton

Chloral:Chloral ist der Trichloracetaldehyd,es leitet sich vom Acetaldehyd ab,in dem drei H-Atome durch Cl-Atome ersetzt werden.Chloral ist eine farblose, ölige Flüssigkeit.Das feste,in Wasser gut lösliche Hydrat fand früher als Schlafmittel Verwendung.

Aceton:Aceton ist das Dimethylketon,das sich vom Propan ableitet und durch Oxydation des Isopropylalkohols entsteht.Es hat einen charakteristischen Geruch. Patienten mit unvollständig kompensiertem Diabetes mellitus scheiden Aceton mit dem Harn aus.

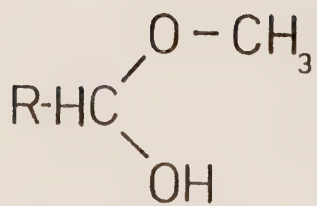


REDOXSYSTEME sind reversible Systeme, die aus
 einem **WASSERSTOFFSPENDER** und
 einem **WASSERSTOFFEMPFAÑGER** bestehen.

7.2. Dicarbonylverbindungen, Chinone.

Außer den einfachen Aldehyden und Ketonen gibt es Verbindungen mit mehr als einer Carbonylgruppe im Molekül. So ist z.B. das Diacetyl im Wesentlichen für das Butteraroma verantwortlich.

Die aromatischen Ketone sind von besonderem Interesse. So lassen sich die Chinone leicht zu den Hydrochinonen reduzieren. Oxydierte und reduzierte Form bilden zusammen ein Redoxsystem. Im Organismus sind solche Redoxsysteme häufig.



Fragen:

1. Oxydationsprodukte der tertiären Alkohole sind:

- (a) Ketone;
- (b) Aldehyde;
- (c) Carbonsäuren;
- (d) Äther;
- (e) die tertiären Alkohole sind nicht ohne weiteres oxydierbar.

2. Die $C = O$ - Gruppe heißt:

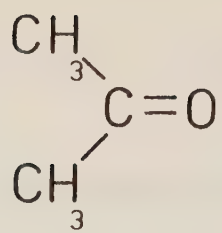
- (a) Sauerstoffbrücke;
- (b) Hydroxygruppe;
- (c) Carbonylgruppe;
- (d) Aldehydgruppe;
- (e) Ketogruppe.

3. Die Reduktion von Ketonen führt zu:

- (a) Aldehyden;
- (b) primären Alkoholen;
- (c) Äthern;
- (d) sekundären Alkoholen;
- (e) tertiären Alkoholen.

4. Bei der auf der linken Seite dargestellten Gruppierung handelt es sich um:

- (a) ein Acetal;
- (b) ein Halbacetal;
- (c) eine Carbonsäure;
- (d) eine Aminosäure;
- (e) keine der genannten Möglichkeiten ist richtig.



5. Bei der links dargestellten Strukturformel handelt es sich um:

- (a) Formaldehyd;
- (b) Acetaldehyd;
- (c) Aceton;
- (d) Chloral;
- (e) Glycerin;

6. Chinone sind:

- (a) biogene Amine;
- (b) Enzyme;
- (c) lediglich Wasserstoffspender;
- (d) lediglich Wasserstoffakzeptoren;
- (e) Reaktionspartner bei Redoxsystemen.

Lösungen:

1 e

2 c

3 d

4 b

5 c

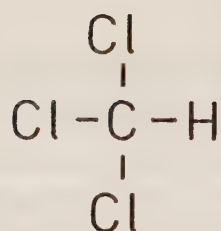
6 e

Im achten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 8. Dreifache Substitution an einem C-Atom oder an mehreren
 - 8.1. Trihalogenverbindungen: Chloroform und Jodoform
 - 8.2. Monocarbonsäuren
 - 8.2.1. Bildung und Vorkommen
 - 8.2.2. Eigenschaften der Monocarbonsäuren
 - 8.2.2.1. Reaktionstypen
 - 8.2.3. Beispiele für Monocarbonsäuren
 - 8.2.4. Ungesättigte Fettsäuren
 - 8.2.5. Säurederivate der organischen Säuren
 - 8.2.5.1. Ester der organischen Säuren
 - 8.2.5.2. Amide der Carbonsäuren
 - 8.2.5.3. Anhydride der Carbonsäuren
 - 8.2.5.4. Die Ester der Carbonsäuren
 - 8.2.6. Die Verseifung oder die Hydrolyse von Fetten
 - 8.3. Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren
 - 8.3.1. Beispiele für Dicarbonsäuren

8. Dreifache Substitution an einem
 C-Atom oder an mehreren.

Die hier zu behandelnden Stoffe unterscheiden sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch, daß an einem Kohlenstoffatom oder an mehreren je drei H-Atome durch drei einwertige Reste anderer Elemente oder durch einen ein - und einen zweiwertigen Rest oder einen dreiwertigen Rest ersetzt sind.

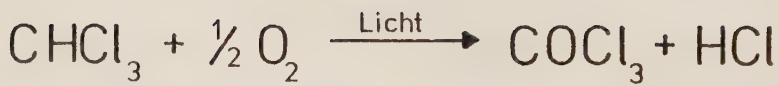


Dreifache Substitution
durch Chlor (Chloroform).

8.1. Trihalogenverbindungen:Chloroform
 und Jodoform.

Chloroform:Werden drei Wasserstoffatome des Methans durch Cl-Atome ersetzt,so entsteht Chloroform.

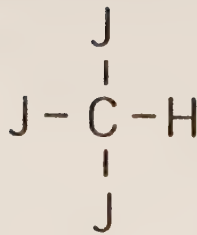
Eigenschaften des Chloroforms:es ist farblos und riecht süßlich,es ist nicht brennbar und leicht flüchtig,es dient als Lösungsmittel für Fette und Harze und es hat narkotische Wirkung.



CHLOROFORM

PHOSGEN

PHOSGENBILDUNG

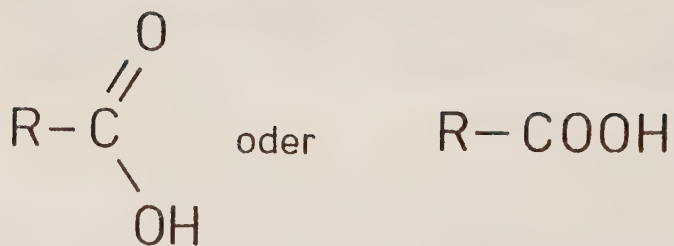


JODOFORM

Unter der Einwirkung von kurzwelligem Licht ist Chloroform mit Luftsauerstoff leicht zu P h o s g e n (COCl_2) oxydierbar. Phosgen ist sehr giftig. Um diese Reaktion zu verhindern wird Chloroform in dunkelbraunen Flaschen in den Handel gebracht.

Jodoform: nimmt man an Stelle des Chlors ein anderes Halogen, nämlich das Jod, so wird das charakteristisch riechende, kristallisierte, hellgelbe Jodoform gebildet.

Es fand früher Verwendung als äußerlich anzuwendendes Antiseptikum.



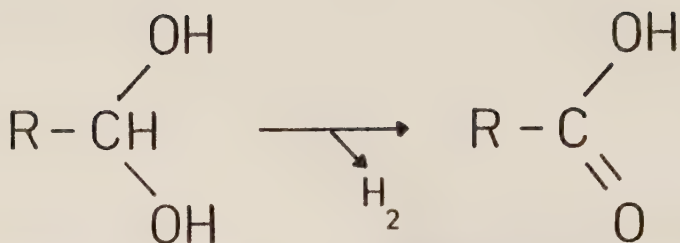
Verschiedene Schreibmöglichkeiten für Carbon-
säuren.

8.2. Monocarbonsäuren.

Alle Verbindungen des Typs $R - COOH$ heißen **C a r b o n s ä u r e n**. Das erste Glied der homologen Reihe der Reihe der Carbonsäuren ist die Ameisensäure, bei ihr entspricht R einem Wasserstoffatom.

Ist R ein Alkylrest, so spricht man von Fettsäuren.

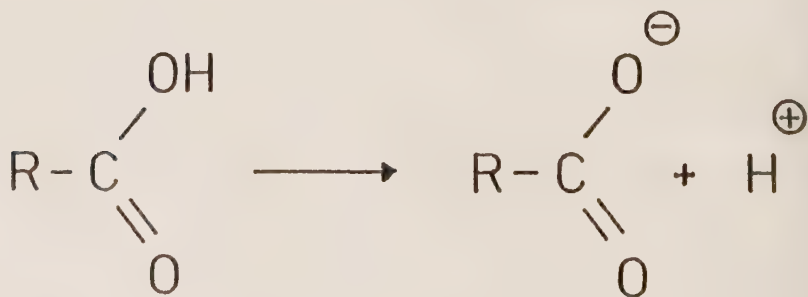
Bei den aromatischen Säuren ist R ein Phenyl - oder Naphtylrest.



PRIMÄRER ALKOHOL

CARBONSÄURE

Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe kann wegen der benachbarten Carbonylgruppe leicht abdissoziiert werden.

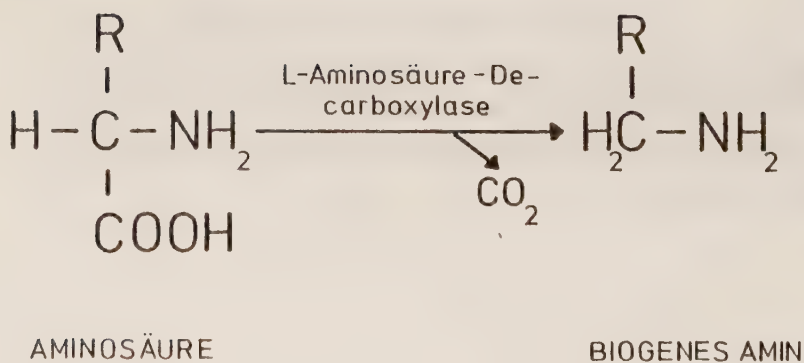
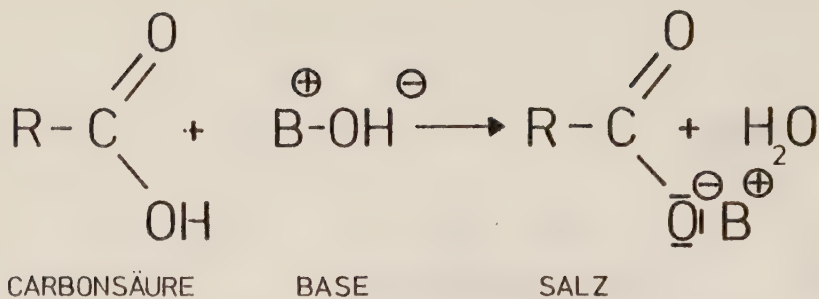


8.2.1. Bildung und Vorkommen.

Carbonsäuren entstehen durch zweifache Dehydrierung aus primären Alkoholen. Über die Aldehydstufe lassen sich die Alkohole zu Säuren oxydieren.

8.2.2. Eigenschaften der Monocarbonsäuren.

Innerhalb der Carboxylgruppe tritt eine Polarisierung ein, bei der die beiden Sauerstoffatome relativ negativ gegenüber dem Kohlenstoffatom werden. Der Wasserstoff kann als Proton abdissoziieren.



8.2.2.1. Reaktionstypen.

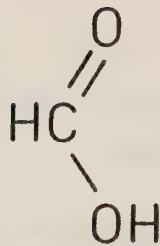
Salzbildung: Organische Säuren bilden wie die anorganischen Säuren Salze. Zur Salzbildung kommen sowohl anorganische als auch organische Basen in Frage.

Die Namen der Salze werden meist von den lateinischen Namen der Säuren abgeleitet.

Decarboxylierung: Es ist möglich aus der COOH -Gruppe CO_2 enzymatisch abzuspalten. Dadurch wird die Kohlenstoffkette um ein C-Atom verkürzt. Diese

Decarboxylierungsreaktion erfolgt relativ leicht, sobald in der Nachbarschaft auflockernde Gruppen vorliegen, wie β -ständige oder α -ständige Ketogruppierungen, ferner α -ständige Hydroxyl- und Aminogruppen. So erfolgt z.B. die Bildung der biogenen Amine durch Decarboxylierung von Aminosäuren.

Im Körper ablaufende Decarboxylierungsreaktionen sind nicht ohne weiteres umkehrbar, da hierzu eine Erhöhung des CO_2 -Druckes über physiologische Grenzen hinaus notwendig wäre.

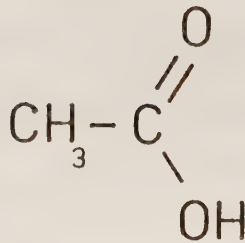


AMEISENSÄURE

SALZE DER AMEISENSÄURE

=

FORMIATE



ESSIGSÄURE

SALZE DER ESSIGSÄURE

=

ACETATE

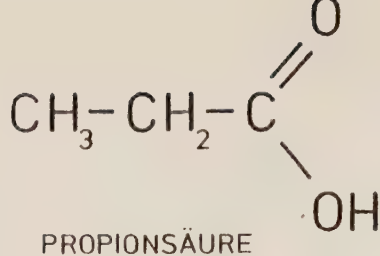
8.2.3. Beispiele für Carbonsäuren.

Ameisensäure: Man findet sie in einigen Ameisenarten, in Raupen und Pflanzen. Sie ist eine mit Wasser mischbare, ätzende Flüssigkeit mit stechendem Geruch.

Die Salze der Ameisensäure heißen *F o r m i a t e*.

Essigsäure: Die am längsten bekannte organische Säure bildet sich beim Sauerwerden des Meines. Sie mischt sich mit Wasser und ist beständig gegen Oxydationsmittel.

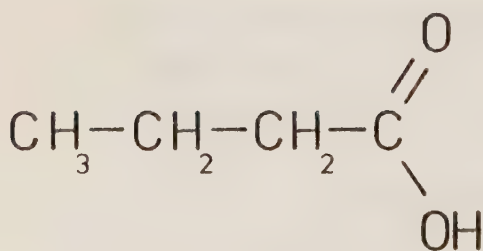
Die Salze der Essigsäure heißen *A c e t a t e*, sie kommen in Pflanzen und Tierkörpern vor.



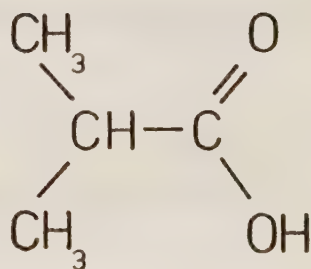
SALZE DER PROPIONSÄURE

=

PROPIONATE



BUTTERSÄURE



ISO-BUTTERSÄURE

SALZE DER BUTTERSÄURE

=

BUTYRATE

Propionsäure: Sie tritt bei gewissen Spaltpilzgärungen auf, wird jedoch in der Natur nur selten angetroffen. Die Salze der Propionsäure heißen P r o p i o - n a t e .

Buttersäure: Sie liegt in zwei Isomeren vor. Man findet beide frei oder als Ester in der Natur. Die Salze der Buttersäure heißen B u t y r a t e .

Zusammenfassend läßt sich zu den Carbonsäuren folgendes sagen:

1. Die Zahl der Carbonsäuren entspricht der Anzahl der primären Alkohole und der Aldehyde mit gleicher Kohlenstoffzahl.
2. Man nennt die Carbonsäuren auch noch
F e t t s ä u r e n .
3. Bei den höheren Gliedern = Fettsäuren mit großer Anzahl von C-Atomen, trifft man in der Natur meist solche mit einer geraden Zahl C-Atome.

Fragen:

1. Unter der Einwirkung von kurzwelligem Licht ist Chloroform mit Luftsauerstoff leicht zu Phosgen zu oxydieren, deshalb wird Chloroform in dunkelbraunen Flaschen in den Handel gebracht.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

2. Die Verbindung $R - COOH$ ist:

- (a) eine Aminosäure;
- (b) eine Dicarbonsäure;
- (c) eine Monocarbonsäure;
- (d) ein Alkohol;
- (e) ein Ester einer organischen Säure.

3. Die Salze der Essigsäure heißen:

- (a) Acetate;
- (b) Formiate;
- (c) Propionate;
- (d) Malonate;
- (e) Nitrate.

Lösungen:

1 a

2 c

3 a

8.2.4. Ungesättigte Fettsäuren

Die natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren haben in der Regel eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen.

$C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure keine Doppelbindung

$C_{18}H_{34}O_2$ Ölsäure eine Doppelbindung

$C_{18}H_{32}O_2$ Linolsäure zwei Doppelbindungen

$C_{18}H_{30}O_2$ Linolensäure drei Doppelbindungen

$C_{20}H_{32}O_2$ Arachidonsäure vier Doppelbindungen

Die Stearinsäure ist fest, während die vier ungesättigten Fettsäuren ölige Flüssigkeiten sind. Eine Doppelbindung macht also eine Carbonsäure flüssig, sie erniedrigt den Schmelzpunkt.

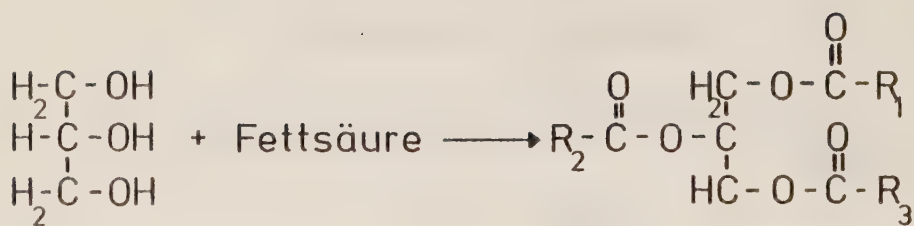
8.2.5. Säurederivate der organischen Säuren.

Die organischen Säuren bilden folgende Säurederivate:

Ester
Amide
Anhydride
Thiocarbonsäuren
Halogenide

Ein gemeinsames Merkmal dieser Stoffe ist, daß die OH-Gruppe der Carboxyl-Funktion durch einen Rest ersetzt worden ist.

Carbonsäurederivate können durch Hydrolyse in Carbonsäure und zweites Ausgangsprodukt zurückzerlegt werden.



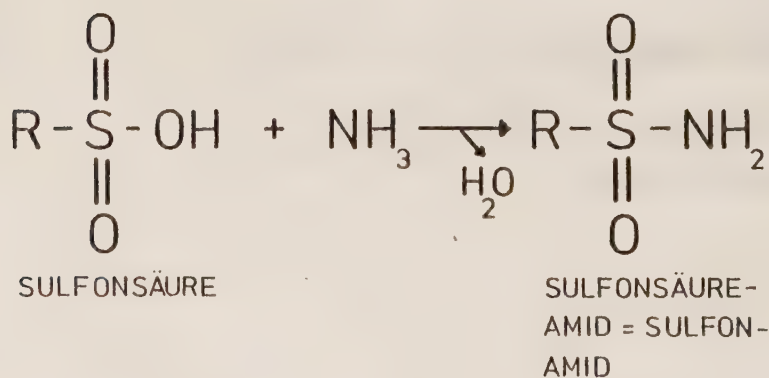
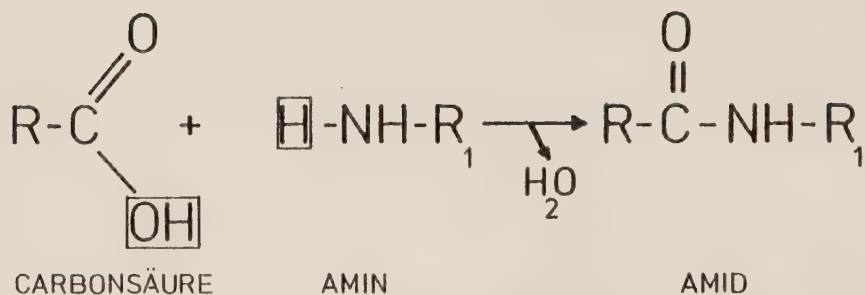
GLYCERIN

TRIGLYCERID

8.2.5.1. Ester der organischen Säuren.

Die organischen Säuren reagieren mit Alkohol unter Bildung von Estern.

Reagieren die langkettigen Fettsäuren mit dem dreifachen Alkohol Glycerin, so entstehen die **T r i - g l y c e r i d e** oder **N e u t r a l f e t t e**. Diese Esterbildung läuft im wässrigen Milieu nicht ohne weiteres ab.

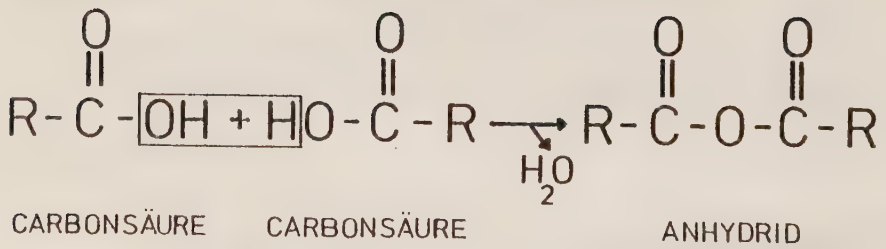


8.2.5.2. Amide der Carbonsäuren.

In wässriger Lösung reagieren die Carbonsäuren mit Aminen unter Bildung salzartiger Verbindungen. Entzieht man diesen Verbindungen Wasser, so erhält man C a r b o n s ä u r e a m i d e .

Verwendet man anstelle einer Carbonsäure ein Carbonsäurederivat, so verläuft die Amidbildungsreaktion besonders gut. Man nimmt hier besonders häufig Carbonsäure - Chloride.

Eine besondere Bedeutung kommt der Sulfonsäure zu. Durch den Ersatz einer OH-Gruppe der Sulfonsäuregruppierung durch eine NH₂-Gruppe entstehen Sulfonsäureamide, kurz Sulfonamide. Sie haben pharmakologische Bedeutung.



8.2.5.3. Anhydride der Carbonsäuren.

Verknüpft man zwei Mol Carbonsäuren unter Wasserabspaltung, so entstehen Carbonsäureanhydride. Diese sind labil und daher besonders reaktionsfähig.

Höhere Carbonsäure + höherer Alkohol

=

WACHS

Höhere Carbonsäure + Glycerin

=

FETT

8.2.5.4. Die Ester der Carbonsäuren.

W a c h s e sind die Ester der höheren Carbonsäuren mit den höheren Alkoholen. Man trifft sie häufig im Pflanzenreich an.

F e t t e und fette Öle sind Ester aus Glycerin und Fettsäuren. Neben den Kohlenhydraten und den Proteinen sind sie ein Hauptbestandteil der Nahrung.



PRINZIP DER VERSEIFUNG.

8.2.6. Die Verseifung oder die Hydrolyse von Fetten.

Durch Einbau von Wasser werden die Fette in ein Gemisch von Fettsäuren und Glycerin gespalten. Man hat diesen Vorgang, bei dem es sich um eine hydrolytische Spaltung handelt, Verseifung genannt. Diese Reaktion läuft unter Mithilfe von fettspaltenden Enzymen – den Lipasen – ab.

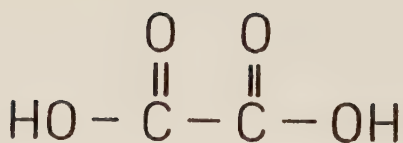
Die Lipasen des menschlichen Organismus werden vom exokrinen Anteil der Bauchspeicheldrüse erzeugt und in das Duodenum ausgeschüttet.

Bei der sogenannten Seifensiederei werden Fette mit Alkalilauge gekocht, wobei sich das Fett unter Aufspaltung in Glycerin und fettsaures Alkali (Seife) löst. Man trennt dann die Seife durch Aussalzen ab.

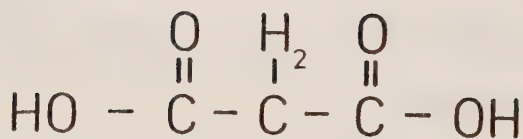
8.3. Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren.

Tritt eine Carboxylgruppe in einem Kohlenwasserstoff zwei- oder mehrmals auf, so handelt es sich um eine Di- oder Polycarbonsäure.

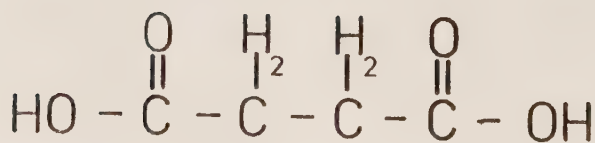
Man unterscheidet auch hier, wie bei den Monocarbonsäuren, zwischen gesättigten und ungesättigten.



OXALSÄURE



MALONSÄURE



BERNSTEINSÄURE

8.3.1. Beispiele für Dicarbonsäuren.

Oxalsäure: Man findet sie oder ihr saures Kaliumsalz im Pflanzenreich.

In der inneren Medizin hat die Oxalsäure bei der Oxalose eine Bedeutung. Bei dieser Krankheit wird im Organismus infolge eines Enzymdefektes in großen Mengen Oxalsäure gebildet. Diese wird über die Nieren ausgeschieden. Es entstehen dort Konkrete, die Nierenparenchym und ableitende Harnwege schädigen.

Malonsäure: Auch die Malonsäure findet sich im Pflanzenreich. Beim Erhitzen über 130°C zerfällt sie in Essigsäure und CO_2 .

Die aktivierte Malonsäure spielt bei der Synthese von Fettsäuren im Organismus eine Rolle.

Bernsteinsäure: Sie spielt in der physiologischen Chemie als Metabolit im Zitronensäurezyklus eine Rolle.

Fragen:

1. Das Reaktionsprodukt der Veresterung langkettiger Fettsäuren mit dem dreifachen Alkohol Glycerin nennt man:

- (a) Anhydrid;
- (b) Thiocarbonsäure;
- (c) Halogenid;
- (d) Amid;
- (e) Triglycerid.

2. Fette und Wachse sind chemisch ähnliche Stoffe,
denn

beide entstehen durch Verknüpfung von zwei Mol Carbonsäure unter Wasseraustritt.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

3. Eine Verseifung ist:

- (a) eine Veresterung;
- (b) eine Hydrolyse eines Esters;
- (c) eine Hydratation;
- (d) eine Anhydridbildung;
- (e) keine der genannten Möglichkeiten.

4. Ein Beispiel für eine Dicarbonsäure ist:

- (a) Ameisensäure;
- (b) Essigsäure;
- (c) Buttersäure;
- (d) Oxalsäure;
- (e) Propionsäure.

Lösungen:

1 e

2 c

3 b

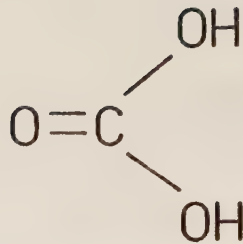
4 d

Im neunten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 9. Vierfache Substitution von einem C-Atom
oder von mehreren
- 9.1. Die Kohlensäure
- 9.1.1. Derivate der Kohlensäure
- 9.2. Gemischte Substitution
- 9.2.1. Hydroxysäuren und Phenolcarbonsäuren

9. Vierfache Substitution an einem
C-Atom oder an mehreren.

In diesem Kapitel sollen Verbindungen behandelt werden, in denen Kohlenstoff unmittelbar mit solchen Liganden verbunden ist, die weder Wasserstoff noch Kohlenstoff sind.

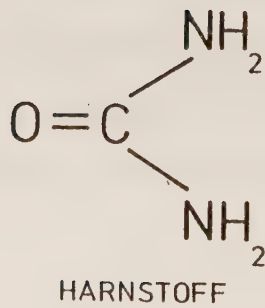
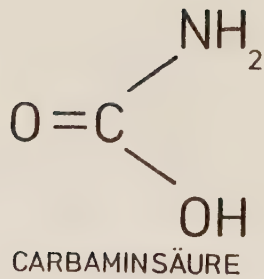


KOHLensäURE

HYDROXYSäUREN tragen eine CARBOXYLGRUPPE und eine oder mehrere HYDROXYGRUPPEN.

9.1. Die Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist eine H y d r o x y s ä u r e .
Hydroxysäuren sind Säuren, die außer der Carboxylgruppe
eine oder mehrere Hydroxylgruppen haben.



9.1.1. Derivate der Kohlensäure.

Chlorid: Das Phosgen wurde bereits als Derivat des Chloroforms erwähnt. Es ist auch als zweifaches Säurechlorid der Kohlensäure aufzufassen.

Amide: Das Monoamid der Kohlensäure ist die Carbaminsäure. Sie besitzt noch die Carboxylgruppe, ist also eine Säure und bildet als solche Ester und Salze.

Harnstoff: Der Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure. Er ist Hauptausscheidungsprodukt des Proteinstoffwechsels.

Von GEMISCHTER SUBSTITUTION spricht man, wenn innerhalb desselben Moleküls Kohlenstoffatome verschiedener Substitutionsstufen vorkommen.

9.2. Gemischte Substitution.

Es handelt sich hierbei um Stoffe, bei denen innerhalb desselben Moleküls Kohlenstoffatome verschiedener Substitutionsstufen vorkommen, z.B. Alkohol - oder Aminogruppen (einfache Substitution) mit Aldehyd - oder Ketogruppen (zweifache Substitution) oder Carbonsäuregruppen (dreifache Substitution).

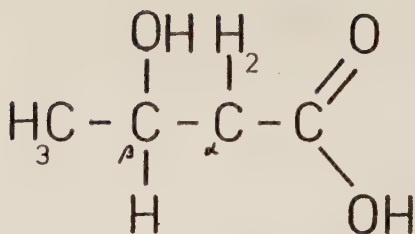
Es zählen hierunter:

Hydroxyaldehyde (einfache und dreifache Substitution),

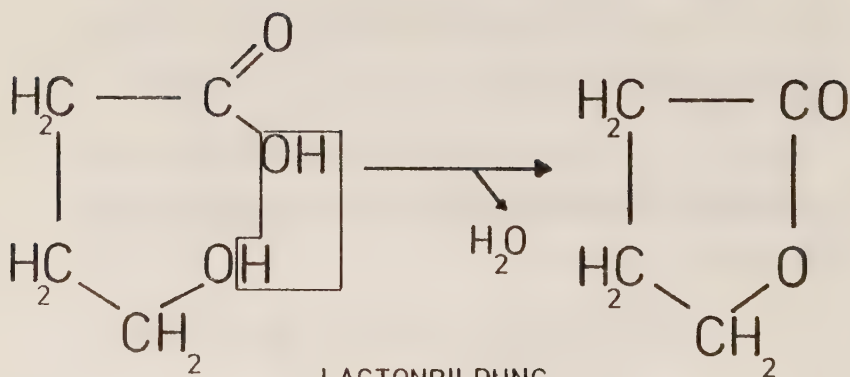
Hydroxysäuren (einfache und dreifache Substitution),

Aminosäuren (einfache und dreifache Substitution),

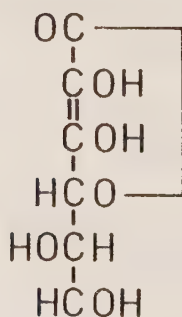
Ketosäuren (zweifache und dreifache Substitution).



β -HYDROXYBUTTERSÄURE



LACTONBILDUNG



ASCORBINSÄURE

9.2.1. Hydroxysäuren und Phenolcarbon- säuren.

Die bei der Besprechung der Kohlensäure bereits erwähnten Hydroxysäuren sollen hier noch einmal kurz behandelt werden.

Man unterscheidet α -Hydroxysäuren, in denen die Carbonylgruppe ($-COH$) in Nachbar(alpha)stellung zur Carboxylgruppe steht. Bei den β -Hydroxysäuren steht die Carbonylgruppe von der Carboxylgruppe aus an der 2. Stelle. Entsprechend gibt es γ - und δ -Hydroxysäuren.

Von den Hydroxysäuren hat die β -Hydroxybuttersäure pathologische Bedeutung. Sie tritt neben der β -Ketobuttersäure und Aceton im Urin von Diabetikern auf.

Die γ - und die δ -Hydroxysäuren können innere Ester, sogenannte **L a c t o n e** bilden, indem die Carboxylgruppe unter Wasserabspaltung mit der Hydroxygruppe verestert. Es entstehen dabei 5- und 6-gliedrige Ringe.

Ein solches Lacton ist z.B. die Ascorbinsäure (Vitamin C). Sie ist das Lacton einer dehydrierten Pentahydroxy-Carbonsäure.

Fragen:

1. Kohlensäure ist eine Hydroxysäure,
denn
sie trägt eine Carboxylgruppe und eine Hydroxygruppe.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

2. Das Diamid der Kohlensäure ist:

- (a) die Harnsäure;
- (b) der Harnstoff;
- (c) die Malonsäure;
- (d) die Propionsäure;
- (e) keines der aufgeführten Beispiele.

3. Thymin ist ein Derivat

- (a) der Malonsäure;
- (b) des Purins;
- (c) des Harnstoffs;
- (d) des Pyrimidins;
- (e) der Bernsteinsäure.

4. Bei Thioverbindungen ist der Sauerstoff ersetzt durch:

- (a) Schwefel;
- (b) Stickstoff;
- (c) Phosphor;
- (d) Natrium;
- (e) Kupfer.

Lösungen:

1 a

2 b

3 d

4 a

Im zehnten Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

10. Isomerien

10.1. Die Cis-trans-Isomerie

10.2. Die Strukturisomerie

10.3. Molekülasymmetrie

10.4. Die Mesomerie

ISOMERIE = Gleiche Teilchen mit ver-
schiedenem Molekülbau.

10. Isomeren.

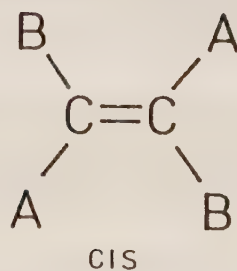
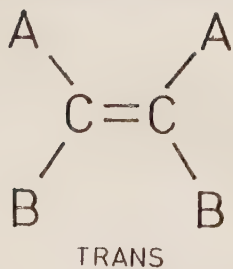
Gleiche (isos, gr. gleich) Teilchen (meros, gr. Teil) können verschiedenen Molekülbau ergeben.

Grob gesehen kann man zwei Arten von Isomeren unterscheiden:

In dem einen Fall ist ein Molekül in verschiedene Formen umwandelbar, so daß beide Formen nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen (Tautomerie, Konformation).

In dem anderen Fall unterscheidet man zwei oder mehr Molekülformen, die nicht oder nur schwierig ineinander überführbar sind (Strukturisomerie, Molekülasymmetrie, Cis - Trans Isomerie).

CIS - TRANS ISOMERIE



10.1. Die Cis-trans-Isomerie.

Hebt man die freie Drehbarkeit von C - C-Bindungen auf, so ergeben sich Cis-trans Isomeren.

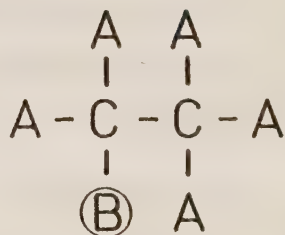
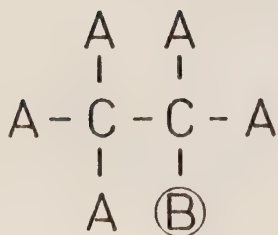
Die freie Drehbarkeit kann beispielsweise durch eine Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen aufgehoben werden. Für die Lage der Substituenten ergeben sich dann zwei Möglichkeiten:

Cis-Isomerie-Form: die Substituenten stehen auf der gleichen Seite.

Trans-Isomerie-Form: die Substituenten stehen auf gegenüberliegenden Seiten.

Die Cis-Verbindungen sind meist etwas energiereicher und daher etwas instabiler als die Trans-Verbindungen.

STRUKTURISOMERIE

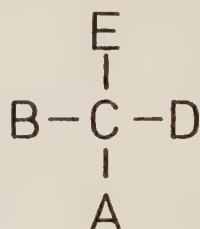
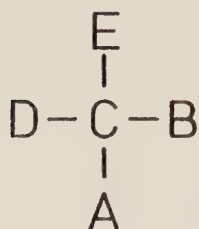


Bei freier Drehbarkeit und gleichen Substituenten A keine Isomerie, sondern identisch.

10.2. Die Strukturisomerie.

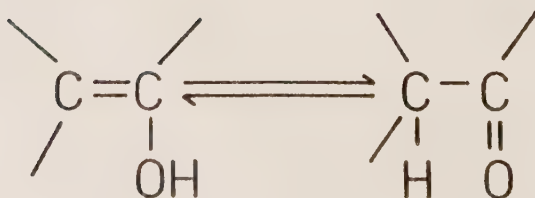
Kann ein Substituent an verschiedenen Stellen der Kohlenstoffkette stehen, so spricht man von Struktur - oder Stellungsisomerie.

MOLEKÜLASYMMETRIE



POLARISIERTES LICHT WIRD DURCH
ASYMMETRISCH GEBAUTE C-ATOME
IN SEINER SCHWINGUNGSEBENE GE-
DREHT.

TAUTOMERIE



10.3. Die Molekülasymmetrie.

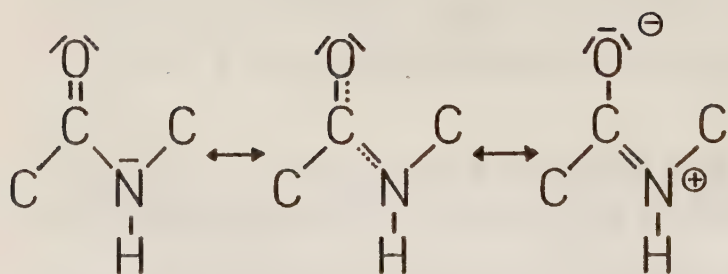
Stehen an einem C-Atom vier verschiedene Substituenten, dann spricht man von einem asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom, das kürzer asymmetrisches C-Atom genannt wird.

Es ist möglich die vier Substituenten in zwei Arten um das C-Atom zu ordnen, so daß die Ergebnisse dieser Anordnung spiegelbildlich zueinander stehen. Sie verhalten sich wie die rechte Hand zur linken. Man nennt die beiden Moleküle Antipoden.

Polarisiertes Licht wird durch asymmetrisch substituierte C-Atome in seiner Schwingungsebene gedreht.

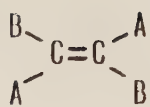
Eine Form der Isomerie ist die **T a u t o m e r i e**. Hier liegen beide Formen eines Moleküls gleichzeitig vor. Durch Wanderung eines Atoms sind sie ineinander überführbar. Tautomerie-Systeme sind typische Beispiele für Gleichgewichtssysteme.

MESOMERIE



10.4. Die Mesomerie.

Die Mesomerie ist die Erscheinung, daß in einem Molekül die E l e k t r o n e n der Atombindungen ihre Stellungen wechseln können. Somit tritt ein Bindungswechsel ein, ohne daß die Atome im Molekül ihre Stellung ändern. Die Mesomerie ist also k e i n e Isomerie.



Fragen:

1. Bei der Darstellung auf der gegenüberliegenden Seite handelt es sich um eine Cis - Isomerie,
denn
bei der Cis - Isomerie liegen die Substituenten auf der gleichen Seite einer Doppelbindung.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

2. Wechseln in einem Molekül die Elektronen einer Atombindung ihre Stellung, ohne daß die Atome im Molekül ihre Stellung ändern, so heißt diese Erscheinung:

- (a) Isomerie;
- (b) Konformationsänderung;
- (c) Mesomerie;
- (d) Konfigurationsänderung;
- (e) Molekülasymmetrie.

Lösungen:

1 c

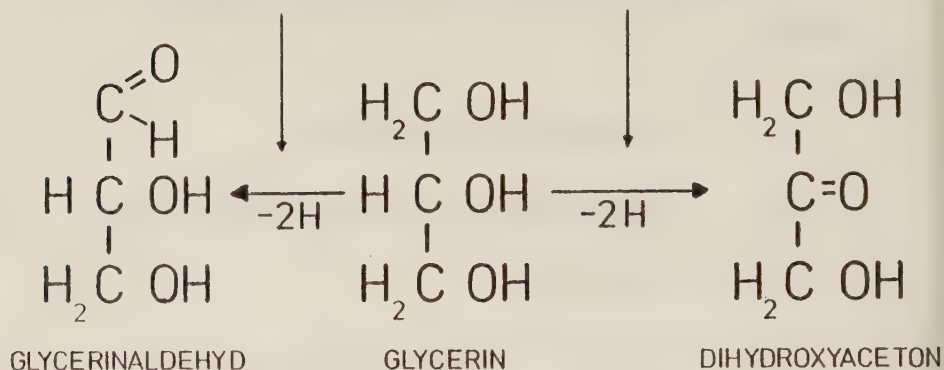
2 c

Im elften Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

- 11. Die einfachen Kohlenhydrate
- 11.1. Eigenschaften der einfachen Kohlenhydrate
- 11.2. Hexosen
- 11.3. Die innere Halbacetalbildung der Kohlenhydrate
- 11.4. Glycoside
- 11.5. Disaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide

Oxydation d. prim. C-Atoms

Oxydation d. sek. Atoms



ALDOSEN = MONOSACCHARIDE mit einer ALDEHYDGRUPPE .

KETOSEN = MONOSACCHARIDE mit einer KETOGRUPPE .

11. Die einfachen Kohlenhydrate.

Einfache Kohlenhydrate ($C_nH_{2n}O_n$) entstehen durch einfache Oxydation mehrwertiger Alkohole.

Oxydiert man beispielsweise das primäre C-Atom des Glycerins, so erhält man den Glycerinaldehyd. Bei Oxydation des sekundären C-Atoms entsteht Dihydroxyaceton.

Man kann also zwei Typen unterscheiden:

Aldosen, sie sind die Aldehyd-Alkohole, also Monosaccharide mit einer Aldehydgruppe.

Ketosen, sie sind Keto-Alkohole, also Monosaccharide mit einer Ketogruppe.

K E T O S E N können oxydiert werden.

K E T O N E können nicht ohne weiteres oxydiert werden.

11.1. Eigenschaften der einfachen Kohlenhydrate.

Die einfachen Kohlenhydrate sind farblose, leicht kristallisierbare, süß schmeckende Verbindungen. Da sie mehrere Hydroxylgruppen besitzen, sind sie gut in Wasser löslich.

Sie können in exothermer Reaktion zu CO_2 und H_2O verbrannt werden. Da sie ein asymmetrisches C-Atom besitzen, sind sie optisch aktiv.

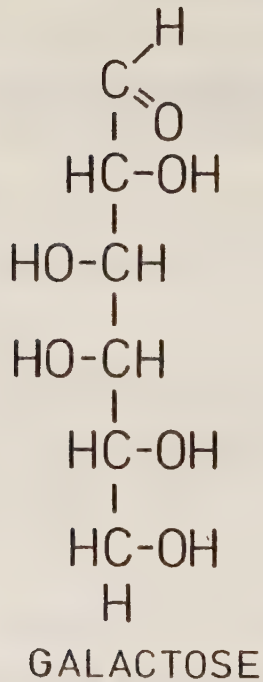
Kohlenhydrate sind Alkohole und können als solche mit Säuren verestern und mit anderen Alkoholen Äther bilden. Sie sind leicht oxydierbar. Hierin liegt auch ein besonders wichtiger Unterschied zwischen K e t o s e n und K e t o n e n :

Ketosen sind leicht weiteroxydierbar,

Ketone sind nicht leicht weiteroxydierbar.

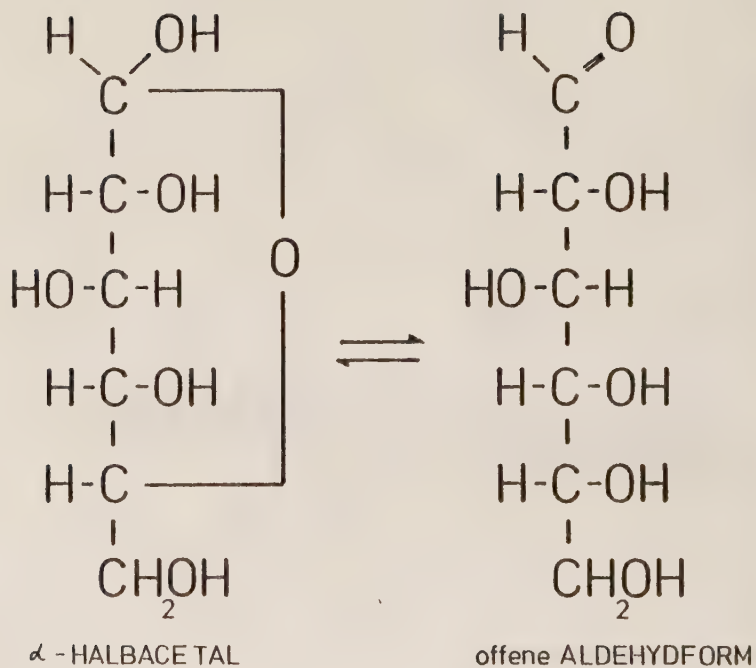
Nehmen die einfachen Kohlenhydrate zwei H-Atome auf, so sind sie wieder zu den mehrwertigen Alkoholen reduzierbar.

Beispiel für eine Hexose



11.2. Hexosen.

Hexosen sind einfache Kohlenhydrate mit sechs C-Atomen, die sich von den Hexiten, den sechswertigen Alkoholen ableiten.



G l u c o s e

11.3. Die innere Halbacetalbildung der Kohlenhydrate.

Die einfachen Pentosen und Hexosen können ein inneres Halbacetal bilden. Das H-Atom der Hydroxylgruppe an C-Atom 5 oder 6 geht dabei formal an die Carboxylgruppe. Das Sauerstoffatom der ehemaligen Hydroxylgruppe bildet jetzt mit dem Kohlenstoffatom 1 bzw. 2 eine Hauptvalenz. Es ist so ein inneres Halbacetal ein ein fünf- oder sechsgliedriger heterozyklischer Ring entstanden.

In fester Form liegen die Zucker in der Halbacetal - form vor. Sie zeigen daher keine reduzierenden Eigenschaften. Diese sind jedoch in der gelösten Form vorhanden. Man kann dies folgendermaßen erklären: löst man festen Zucker in Wasser, so wandelt sich die Halbacetalform des festen Zuckers in die Aldehyd - oder Ketoform, d.h. die "offene" Molekülform und die Ringform stehen im Gleichgewicht. Man bezeichnet diesen Vorgang als Tautomerie.

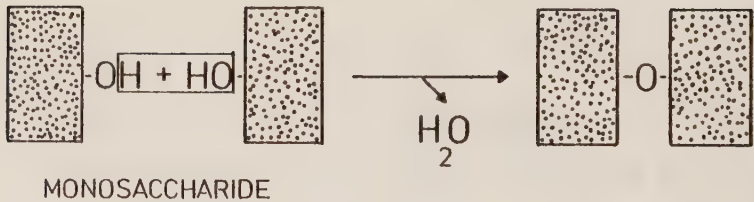
GLYCOSID = Nichtzucker – O – Zucker

11.4. Glycoside.

Glycoside sind Verbindungen, die aus einem Zucker in der Halbacetalform und einem Alkohol unter Wasserabspaltung entstehen. Zucker und Alkohol sind durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden.

Bei der Glycosidbildung reagiert die Hydroxylgruppe die in der offenen Form die Aldehyd- oder Keto-Gruppe war; das entsprechende C-Atom ist das glycosidische C-Atom.

DISACCHARIDBILDUNG



DISACCHARID = 2 MONOSACCHARIDE

OLIGOSACCHARID = 3-10 MONOSACCHARIDE

POLYSACCHARID > 10 MONOSACCHARIDE

11.5. Disaccharide, Oligosaccharide und
 Polysaccharide.

Außer mit einem beliebigen Alkohol kann ein Zucker auch mit der Hydroxylgruppe eines anderen Zuckers reagieren – es entsteht ein Disaccharid.

Reagieren drei bis zehn Monosaccharide unter Glycosidbindung zusammen, so entstehen Oligosaccharide. Verbindungen, die noch mehr glycosidisch gebundene Monosaccharide enthalten, werden Polysaccharide bezeichnet.

Beispiele für Polysaccharide sind: Stärke und Cellulose.

Fragen:

1. Zucker weisen keine Hydroxygruppe auf,
deshalb
sind sie in Wasser gut löslich.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

2. Zucker haben ein asymmetrisches C-Atom,
deshalb
sind sie optisch aktiv.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

3. Unter glycosidischer Verbindung versteht man:

- (a) die Verbindung aus einem Zucker in der Halbacetalform mit einem Alkohol.
- (b) die Verbindung zweier Alkohole (unter Wasseraustritt);
- (c) die Verbindung zweier Carbonsäuren;
- (d) die Verbindung eines Alkohols und einer Säure;
- (e) die Verbindung zweier Aminosäuren.

Lösungen:

1 d

2 a

3 a

Im zwölften Kapitel sollen folgende Themen behandelt werden:

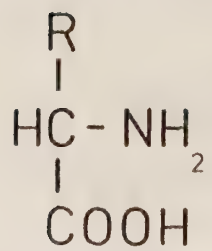
12. Aminosäuren

12.1. Eigenschaften der Aminosäuren

12.2. Peptide

12.3. Eiweiße (Proteine)

12.3.1. Eigenschaften der Eiweiße



AMINOSÄURE

12. Aminosäuren.

Aminosäuren sind Carbonsäuren mit mindestens einer Amino-
gruppe. Nach der Zahl der Amino- und Carboxylgruppen
unterscheidet man Mono- oder Diaminomonocarbonsäuren
und Monoaminomono- oder-dicarbonsäuren.

Die Aminogruppe hat wie Ammoniak (NH_3) basischen Charakter;
dies beruht darauf, daß das Stickstoffatom wie Ammoniak
ein freies, unbesetztes Elektronenpaar aufweist und sich
an dieses Elektronenpaar ein H-Atom anlagern kann.

Eigenschaften d. Aminosäuren:

Wasserlöslichkeit

Asymmetrisches C-Atom

Amphotere Verbindung

Bildung innerer Salze

12.1. Eigenschaften der Aminosäuren.

Aminosäuren sind farblose, feste Verbindungen; wegen der hydrophilen Aminogruppe und der hydrophilen Carboxylgruppe sind sie gut wasserlöslich.

Bis auf Glycin haben alle Aminosäuren ein asymmetrisches C-Atom. Sie sind daher optisch aktiv und drehen die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes.

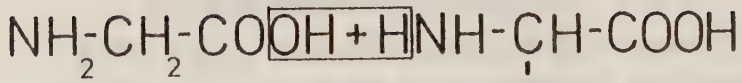
Sie sind Ampholyte, d.h. wegen der sauren Carboxylgruppe sind sie Säuren und wegen der basischen Aminogruppe zugleich Basen.

Der amphotere Charakter verdeutlicht sich folgendermaßen:

An der Carboxylgruppe können Aminosäuren mit Basen Salze bilden. Ebenso können sie an der Aminogruppe mit Säuren Salze bilden.

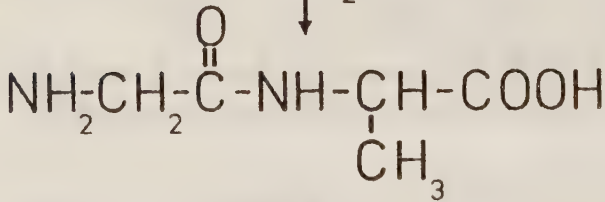
Aminosäuren bilden innere Salze, indem das frei H-Ion der Carboxylgruppe an die Aminogruppe tritt und zwar wieder an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Sowohl im festen Zustand als auch in wässriger Lösung liegen Aminosäuren als Zwitterionen vor.

PEPTIDBILDUNG



GLYCIN

ALANIN



PEPTID

(Glycylalanin)

12.2. Peptide.

Peptide sind Verbindungen, die aus zwei oder mehreren Molekülen Aminosäuren durch Wasserabspaltung aus der Carboxylgruppe der einen Aminosäure und der Aminogruppe der anderen Aminosäure entstehen.

Das entstandene Peptid besitzt noch die Carboxylgruppe und die Aminogruppe und kann sich mit einer dritten Aminosäure peptidartig verbinden. Man unterscheidet nach der Zahl der Aminosäuren, Di-, Tri-, usw. und Polypeptide.

Diese Reaktion erfordert besondere Reaktionsbedingungen. Die hydrolytische Umkehrreaktion – Peptidspaltung – läuft wesentlich leichter ab.

12.3. Eiweiße (Proteine).

Eiweiße sind organische Verbindungen, die hauptsächlich aus Aminosäuren zusammengesetzt sind.

Sie bestehen aus den Elementen:

- Kohlenstoff (C)
- Sauerstoff (O)
- Wasserstoff (H)
- Stickstoff (N)
- Schwefel (S)
- vereinzelt Phosphor (P)

Es soll hier nicht näher auf Chemie und Eigenschaften eingegangen werden.

12.3.1. Eigenschaften der Eiweiße.

Sie haben amphoteren Charakter. Durch hydrolytische Spaltung kann man sie in ihre Bausteine zerlegen.

Die enzymatische Spaltung erfolgt in zwei Stufen:

Proteasen spalten die Eiweiße bis zu den Peptiden. Diese werden schließlich von den Peptidasen bis zu den Aminosäuren gespalten.

Fragen:

1. Aminosäuren sind amphotere Verbindungen,
weil
sie sowohl eine Aminogruppe, als auch eine Carboxylgruppe
besitzen.

	Behauptung 1	Verknüpfung	Behauptung 2
(a)	+	+	+
(b)	+	-	+
(c)	+		-
(d)	-		+
(e)	-		-

2. Unter Peptidbindung versteht man:

- (a) die Verbindung, die entsteht, wenn sich Alkohol und Säure unter Wasseraustritt verbinden;
- (b) die Verbindung aus Carboxylgruppe einer Aminosäure mit Aminogruppe einer anderen Aminosäure unter Wasseraustritt;
- (c) die Verbindung aus höherem Alkohol und höheren Carbonsäuren;
- (d) die Verbindung von 2 Mol Carbonsäure unter Wasseraustritt;
- (e) keine der genannten Möglichkeiten.

Lösungen:

1 a

2 b

Literaturverzeichnis:

Grundlagen-Literatur G

Weiterführende Literatur

K. Beyermann:

Chemie für Mediziner 6

Thieme, Stuttgart 1971

E. Buddecke:

Grundriß der Biochemie

de Gruyter, Berlin 1970

H.R. Christen:

Grundlagen der Allgemeinen und

Anorganischen Chemie G

Sauerländer, Aarau 1968

D. Cram und G. Hammond:

Organic Chemistry W

Mc Graw-Hill, New York 1964

E.L. Eliel:

Stereochemistry of Carbon Compounds 11

Mc Graw-Hill, New York 1962

K. Freudenberg und Plieninger:

Organische Chemie G

Quelle & Meyer, Heidelberg 1969

E.S. Gould:

Mechanismen und Struktur in der organischen Chemie

W

Verlag Chemie, Weinheim 1962

P. Karlson:

Kurzes Lehrbuch der Biochemie

W

Thieme, München 1963

F. Klages:

Lehrbuch der organischen Chemie.

Band I und II

W

de Gruyter, Berlin 1959

S.M. Rapaport:

Medizinische Biochemie

W

VEB Verlag Volk und Gesundheit,
Berlin 1969

J.D. Roberts und M.C. Caserio

Basic-Principles of Organic Chemistry

W

Benjamin, New York 1964

P. Sykes:

Reaktionsmechanismen der organischen
Chemie

W

Verlag Chemie, Weinheim 1964

Anregungen entnahm ich der Vorlesung:

"Organische Experimentalchemie (für Mediziner und Zahnmediziner)"

gelesen von Herrn Prof. Rothe im Sommersemester
1970 an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Lebenslauf

Am 17.8.1948 wurde ich als erstes Kind des Kaufmanns Günther Adami und dessen Ehefrau Elisabeth, geb. Horne, in Wiesbaden geboren.

Im Jahre 1969 beschloß ich meine Schulzeit mit dem Abitur am sprachlichen Zweig des Oranien-gymnasiums in Wiesbaden.

Zunächst studierte ich an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz einige Semester Psychologie, um dann 1969 zur medizinischen Fakultät überzuwechseln, an der ich 1970 die naturwissenschaftliche Vorprüfung und 1972 die ärztliche Vorprüfung bestand. Im Sommer 1975 werde ich die ärztliche Prüfung ablegen.

Am 2.3.1973 heiratete ich meine Frau Annelie, geb. Ebert, die als Schulungsreferentin bei einer Versicherung tätig ist.

